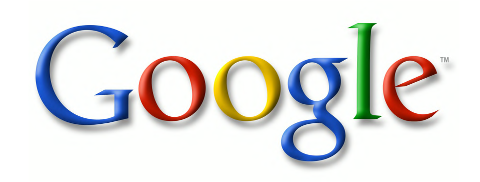
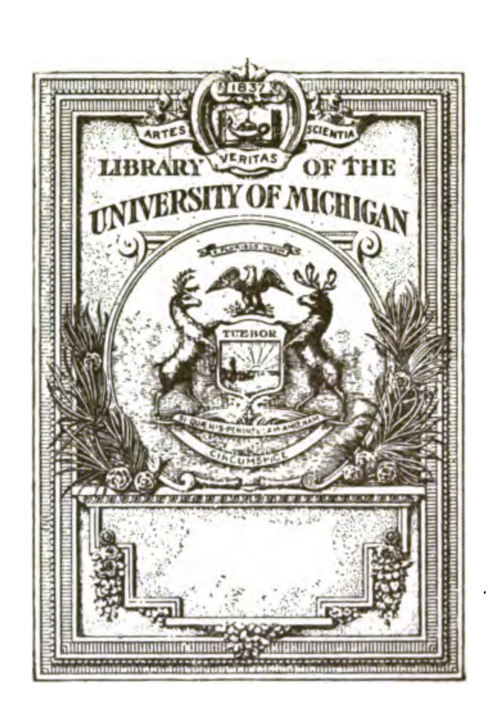



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE







VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

VIERTER BAND.

Mit zwei Tafeln Abbildungen und dreissig Tabellen.

BASEL.
SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1867.

INHALT.

CHEMIE.

Mittheilungen von C. F. Schönbein

vom Juli 1863 bis zum September 1864.

Weitere Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

I.

Nach welchem Verhältniss verbindet sich bei der langsamen Oxidation, welche unter der Mitwirkung des Wassers stattfindet, der Sauerstoff mit der oxidirbaren Materie und dem Wasser?

Wie man leicht einsieht, hat die experimentelle Beantwortung dieser Frage eine nicht ganz kleine Bedeutung für die Theorie aller langsamen Oxidationen, welche so viele unorganischen und organischen Materien unter der Mitwirkung des Wassers durch den freien gewöhnlichen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden und wobei meinen frühern Versuchen gemäss immer auch das Wasser oxidirt, d. h. Wasserstoffsuperoxid gebildet wird.

Die Thatsache, dass die Ozonide und Antozonide unter geeigneten Umständen nach einfachen Aequivalentverhältnissen sich gegenseitig desoxidiren, d. h. hierbei gleiche

Mengen von $\oplus$ und $\ominus$ erforderlich sind, damit dieselben zu freiwerdendem O sich ausgleichen, z. B. HO + $\oplus$, MnO + $\ominus$ und SO_3, um in HO, $MnOSO_3$ und 2O sich umzusetzen, liess mich schon längst vermuthen, dass bei demjenigen Vorgange, welchen ich mit dem Worte „chemische Polarisation des Sauerstoffes“ bezeichne und von dem ich annehme, dass er bei der langsamen Oxidation des Phosphors, vieler Metalle, der Pyrogallussäure und anderer organischen Materien stattfinde, der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Theilen in $\oplus$ und $\ominus$ übergeführt werde, und $\oplus$ mit HO zu Wasserstoffsuperoxid und $\ominus$ mit dem Phosphor, den Metallen u. s. w. zu Phosphorsäure, Oxiden u. s. w. sich verbinde.

Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde folgen, dass z. B. beim Schütteln SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff auf ein Aequivalent Bleisulfates, beziehungsweise Bleioxides, auch ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxides sich bilden müsste. Nichts scheint nun leichter zu sein, als die Ermittelung der Mengen Bleioxides und Wasserstoffsuperoxides, welche unter den erwähnten Umständen gleichzeitig nebeneinander gebildet werden; denn wendet man eine bestimmte Menge Wassers mit einem bekannten Gehalte von Schwefelsäure an, so lässt sich mittelst einer titrirten Kalilösung die Menge der zum gebildeten Bleioxide getretenen Schwefelsäure, somit die Menge des Oxides selbst bestimmen, und eben so leicht kann auch der Betrag des in dem geschüttelten sauren Wasser vorhandenen Wasserstoffsuperoxides mit Hülfe einer titrirten Kalipermanganatlösung $(KO, Mn_2O_2\ominus_5 = 5HO\oplus)$ gefunden werden.

Andererseits ist jedoch auch die leichte Zersetzbarkeit von HO_2 und namentlich die Thatsache wohl bekannt, dass dieses Superoxid durch viele Metalle, unter welchen das Blei selbst zu nennen ist, zerlegt wird, wesshalb ein

Theil desselben während des Schüttelns des Bleiamalgames mit dem gesäuerten Wasser und Sauerstoffgas wieder zerstört werden muss, so dass es also eine chemische Unmöglichkeit ist, selbst unter den günstigsten Umständen auf ein Aequivalent Bleisulfates ein volles Aequivalent Wasserstoffsuperoxides zu erhalten.

Einen sehr merklichen Einfluss auf die Menge des wieder zerstörten HO_2 übt selbstverständlich die Dauer des Schüttelns, das Verhältniss des hierbei angewendeten SO_3-haltigen Wassers zu demjenigen des Bleiamalgames, ganz besonders aber das Verhältniss des Bleies zum Quecksilber im angewendeten Amalgam aus, wie auch der Grad der Säuerung des Wassers und die Temperatur nicht ohne einigen Einfluss sind. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass je länger die Dauer des Schüttelns, je grösser die Menge des Amalgames im Verhältniss zu derjenigen des gesäuerten Wassers und je reicher das Amalgam an Blei, alles Uebrige sonst gleich, um so kleiner fällt im Verhältniss zum gebildeten Bleisulfat die Menge von Wasserstoffsuperoxid aus, welche sich im gesäuerten Wasser noch vorfindet. Unter sonst gleichen Umständen erhält man daher bei kürzerm Schütteln verhältnissmässig mehr HO_2, als diess bei längerm Schütteln der Fall ist, immer aber wird auf ein Aequivalent gebildeten Bleisulfates weniger als ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxides zum Vorschein kommen.

Da mir unter all den langsamen Oxidationen, bei welchen die Bildung von HO_2 sich nachweisen lässt, für die experimentelle Beantwortung der oben gestellten Frage diejenige am Geeignetsten erschien, welche das mit Quecksilber verquickte Blei beim Schütteln mit SO_3-haltigem Wasser und reinem oder atmosphärischem Sauerstoff erleidet, so habe ich bis jetzt auch nur mit diesem Metalle Versuche angestellt, deren Ergebnisse mir ausser Zweifel zu stellen scheinen, dass der bei der langsamen Oxidation

des Bleies thätige Sauerstoff sich halbire, d. h. hievon eben so viel von dem Metall als vom Wasser aufgenommen werde.

Bevor ich im Einzelnen diese Ergebnisse mittheile, wird es am Orte sein, die Anstellungsweise meiner Versuche näher anzugeben. Das bei denselben gebrauchte Amalgam enthielt auf 200 Theile Quecksilbers einen Theil Bleies, welches Verhältniss ich nach zahlreichen Versuchen als dasjenige gefunden habe, bei dem man rücksichtlich des erhaltenen HO_2 das günstigste Ergebniss erhält; denn wendet man Amalgame an, die merklich reicher an Blei sind, so fallen in erwähnter Hinsicht die Ergebnisse um so ungünstiger aus, je mehr darin das genannte Metall vorwaltet. Ein Amalgam z. B. mit 5 % Bleigehalt gibt im Verhältniss zum gleichzeitig gebildeten Bleisulfat nicht viel mehr als die Hälfte HO_2 von derjenigen Menge, welche man unter sonst völlig gleichen Umständen mit einem nur 0,5% haltigen Amalgam erhält.

Das zu meinen Versuchen dienende Wasser enthielt $^1/_{500}$ SO_3, HO, von welchem auf 200 Gramme des erwähnten Amalgames je auf einmal 100 Gramme angewendet und beide Flüssigkeiten in einer zwei Liter grossen Flasche mit reinem Sauerstoffgas zusammen geschüttelt wurden. Nachdem auf diese Weise nacheinander 300 Gramme des besagten Wassers gleichlang mit dem Amalgam und Sauerstoff behandelt und durch Filtration von dem gebildeten Bleisulfate getrennt waren, dienten 100 Gramme dieser Flüssigkeit zur Bestimmung der noch darin enthaltenen freien Schwefelsäure, was mittelst Sättigung durch eine verdünnte Kalilösung geschah, welche so titrirt war, dass ein Gramm derselben ein Milligramm des ersten Schwefelsäurehydrates neutralisirt. Da 100 Gramme des sauren Wassers ursprünglich 200 Milligramm SO_3, HO enthalten, also zu ihrer Sättigung 200 Gramme der titrirten Kalilösung erheischen, bei dem Schütteln der Flüssigkeit mit dem Amalgam und Sauer-

stoff aber ein Theil der Säure mit dem unter diesen Umständen sich bildenden Bleioxide zu einem unlöslichen Salze zusammentritt, so werden 100 Gramme des geschüttelten sauren Wassers zur Sättigung nicht mehr 200 Gramme der besagten Kalilösung erfordern und wird aus dem übrig bleibenden Reste derselben die Menge der beim Versuche gebundenen Schwefelsäure, somit auch diejenige des gebildeten Bleisulfates oder die Menge des vom Blei aufgenommenen Sauerstoffes sich ergeben. Wären also z. B. zur Sättigung des geschüttelten sauren Wassers nur noch 151 Gramme der titrirten Kalilösung erforderlich, so entsprächen die übrig bleibenden 49 Gramme eben so vielen Milligrammen SO_3, HO, welche sich mit Bleioxid verbunden und woraus folgte, dass während des Schüttelns 103,7 Milligramme Bleies mit 8 Milligr. Sauerstoffes sich vereiniget hätten. Andere 100 Gramme des gleichen mit dem Amalgame geschüttelten Wassers wurden zur Bestimmung der Menge des darin vorhandenen Wasserstoffsuperoxides verwendet, also zur Ermittelung der Menge des Sauerstoffes, welche während der Oxidation des Bleies mit dem Wasser in chemische Verbindung getreten, zu welchem Behufe ich mich einer Kalipermanganatlösung bediente, die so titrirt war, dass ein Gramm derselben ein Milligramm ⊖ enthielt, d. h. durch ein Milligr. ⊕ entfärbt wurde oder, was das Gleiche ist, dass 8 Gramme der entfärbten Permanganatlösung 17 Milligr. Wasserstoffsuperoxides entsprachen, in welchen 8 Milligr. ⊕ enthalten sind.*) Würden nun in einem Versuche durch 100 Gramme des mit Bleiamalgam

*) Ist chemisch reines Kalipermanganat zur Hand, so erhält man eine solche titrirte Flüssigkeit am Einfachsten durch Auflösen von 1,582 Grammen dieses Salzes (0,400 Gr. ⊖ enthaltend) in 398,418 Grammen Wassers, in welcher Weise ich mir meine Probeflüssigkeit bereitete.

geschüttelten sauren Wassers 8 Gramme der besagten Permanganatlösung vollständig entfärbt, so ergäbe sich hieraus, dass in diesem Wasser 17 Milligr. HO_2 oder 8 Milligr. ⊕ enthalten gewesen wären, folglich gleich viel Sauerstoff mit dem Blei und Wasser sich vereiniget hätte. Beifügen will ich noch, dass dem besagten Wasser, bevor ich es mittelst der Permanganatlösung auf seinen HO_2-Gehalt prüfte, noch einige Tropfen Schwefelsäure beigefügt wurden, weil dadurch die Reduction der Uebermangansäure zu Oxidul rasch und vollständigst bewerkstelliget wird.

Kaum wird es noch der Bemerkung bedürfen, dass die bei meinen Versuchen gebrauchten Probeflüssigkeiten mit möglichst grosser Genauigkeit titrirt waren und auch die Sättigung des geschüttelten sauren Wassers durch Kalilösung mit äusserster Sorgfalt ausgeführt wurde. Erst nachdem eine Viertelstunde lang gelbes Curcuma- und blaues Lakmuspapier in der Flüssigkeit unverändert gelegen hatten, wurde dieselbe als neutralisirt betrachtet.

Es ist schon oben bemerkt, dass das Verhältniss der Menge des gebildeten Bleisulfates zu derjenigen des Wasserstoffsuperoxides unter sonst gleichen Umständen verschieden ausfalle, je nachdem das SO_3-haltige Wasser kürzere oder längere Zeit mit Bleiamalgam und Sauerstoff zusammen geschüttelt werde und zwar so, dass dieses Verhältniss zu Gunsten des Bleisalzes mit der Dauer des Schüttelns wachse. Will man daher im Verhältniss zum gleichzeitig gebildeten Sulfate möglichst viel Wasserstoffsuperoxid erhalten, so darf das Schütteln nicht länger dauern, als bis so viel PbO, SO_3 und HO_2 gebildet ist, damit die Mengen dieser Verbindungen mit den vorhin erwähnten Mitteln noch genau sich bestimmen lassen.

Als Mittel aus einer grossen Anzahl von Versuchen, bei welchen das Schütteln 10 Sekunden lang dauerte, ergab sich, dass die Menge des vom Blei aufgenommenen

Sauerstoffes zu derjenigen mit dem Wasser verbundenen wie 100 : 95 sich verhielt, ja in einzelnen Fällen stellte sich das Verhältniss wie 100 : 98. Ob bei diesen Versuchen reiner oder atmosphärischer Sauerstoff angewendet wurde, übte auf das erwähnte Verhältniss keinen merklichen Einfluss aus, wobei es sich jedoch von selbst versteht, dass, Alles Uebrige sonst gleich, mit reinem Sauerstoff mehr Bleisulfat und Wasserstoffsuperoxid erhalten wird, als mit atmosphärischer Luft, wie diess aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Versuche, bei welchen das Schütteln 20 Sekunden lang dauerte, gaben im Mittel das Verhältniss von 100 : 80, bei 30 Sekunden langem Schütteln dasjenige von 100 : 69, und bei 100 Sekunden dauerndem Schütteln das Verhältniss von 100 : 54. Einige der Daten, aus welchen diese Verhältnisse berechnet wurden, sind Folgende. Bei der ersten Versuchsreihe und Anwendung atmosphärischen Sauerstoffes erforderten 100 Gramme des geschüttelten sauren Wassers (ursprünglich 200 Milligramm SO_3, HO enthaltend) 191 Gramme der titrirten Kalilösung zur Sättigung, woraus erhellt, dass während des Schüttelns 9 Milligr. Schwefelsäurehydrates verschwanden, d. h. an das unter diesen Umständen gebildete Bleioxid getreten waren, welche Säuremenge 1,46 Milligr. Sauerstoffes voraussetzt, die sich mit dem Blei verbunden; denn 49 (SO_3, HO) : 8 (O) = 9 (SO_3, HO) : 1,46 (O). 100 Gramme des gleichen Wassers vermochten 1,39 Gr. der titrirten Kalipermanganatlösung zu entfärben, 1,39 Milligr. Sauerstoffes entsprechend, welche mit Wasser zu HO_2 verbunden waren. Es verhielt sich somit die Menge des mit dem Blei zusammen getretenen Sauerstoffes zu derjenigen des gleichen Elementes, welche mit dem Wasser vergesellschaftet war, wie 146 : 139 oder wie 100 : 95.

Wurde anstatt atmosphärischer Luft reines Sauerstoffgas angewendet, Alles Uebrige sonst gleich, so erforderten

100 Gramme des sauren geschüttelten Wassers nur 169 Gr. der titrirten Kalilösung zur Sättigung, woraus abzunehmen, dass besagte 100 Gramme Wassers 31 Milligr. SO_3, HO verloren hatten, welche 5 Milligrammen Sauerstoffes entsprechen, die sich mit dem Blei zu Oxid verbunden. 100 Gr. des gleichen Wassers vermochten 4,76 Gramme der titrirten Permanganatlösung zu entfärben, woraus erhellt, dass 4,76 Milligr. Sauerstoffes zum Wasser getreten waren und somit die Menge des bei diesen Versuchen mit dem Blei verbundenen Sauerstoffes zu derjenigen, welche sich mit Wasser vereinigte, wie 50 : 47 oder wie 100 : 94 sich verhielt, und ich will nicht unerwähnt lassen, dass bei mehrern dieser Versuche ein Verhältniss von 100 : 97—98 sich ergab.

Schüttelt man mit Bleiamalgam und reinem oder atmosphärischem Sauerstoff das gesäuerte Wasser so lang zusammen, bis dasselbe das blaue Lakmuspapier nur noch schwach zu röthen vermag, so wird in dieser Flüssigkeit zwar eine sehr merkliche Menge von HO_2 enthalten, selbstverständlich aber im Verhältnisse zu derjenigen des gleichzeitig gebildeten Bleisulfates eine kleine sein, und wird mit dem Schütteln bis zum Verschwinden aller freien Schwefelsäure fortgefahren, so finden sich in dem Wasser kaum noch nachweisbare Spuren von Wasserstoffsuperoxid vor: so schnell wird dasselbe durch das Bleiamalgam zerstört, wenn es nicht mehr unter dem schützenden Einflusse freier Schwefelsäure steht. Und beifügen will ich hier noch die Bemerkung, dass in dem Augenblicke, wo die letzte Spur freier Säure verschwindet, das bis dahin milchig gebliebene Aussehen des Wassers plötzlich in ein aschgraues übergeht. Wenn nun aus obigen Thatsachen erhellt, dass bei 10 Sekunden langem Schütteln die vom Blei und Wasser gleichzeitig aufgenommenen Sauerstoffmengen durchschnittlich wie 100 : 95 sich verhalten, ja nicht selten ein Ver-

hältniss von 100 : 97 erzielt wird, diese Mengen somit nicht weit von der Gleichheit sich entfernen, und wenn es ferner Thatsache ist, dass dieses Verhältniss für das Wasserstoffsuperoxid um so ungünstiger ausfällt, je länger das Schütteln gedauert, so glaube ich hieraus schliessen zu dürfen, dass im Augenblicke der Oxidation der an ihr betheiligte Sauerstoff genau sich halbire, d. h. die eine Hälfte desselben mit dem Blei zu Oxid, die andere Hälfte mit dem Wasser zu Superoxid sich verbinde, so dass auf ein Aequivalent der einen Verbindung auch ein Aequivalent der andern gebildet würde.*) Bei der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxides kann es aber nicht anders sein, als dass ein Theil desselben bei fortgesetztem Schütteln wieder zerstört werde und zwar hievon verhältnissmässig um so mehr, je reicher das gesäuerte Wasser an HO_2 wird und je reicher das Amalgam an Blei ist. Desshalb ist es, wie schon bemerkt, eine chemische Unmöglichkeit, auf ein Aequivalent Bleisulfates ein volles Aequivalent Wasserstoffsuperoxides zu erhalten, wie günstig sonst auch die Umstände sein mögen, unter welchen diese Verbindungen gebildet werden. Wäre es möglich, die kleine Menge Schwefelsäure genau zu bestimmen, welche in der ersten Sekunde des Schüttelns gebunden wird, und ebenso diejenige des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffsuperoxides, so würde sich ohne Zweifel eine so vollkommene Aequivalenz beider Verbindungen herausstellen, als eine solche auf dem Wege des Versuches nur immer ermittelt werden kann. Darf aber angenommen werden, dass bei der beschriebenen

*) In einer der nachstehenden Mittheilungen: „Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Blei", werde ich zu zeigen suchen, dass vor der Bildung des Bleisulfates oder Bleioxides noch ein anderer chemischer Vorgang stattfinde, dessen Besprechung jedoch hier noch nicht am Orte wäre.

Oxidation des Bleies der Sauerstoff zwischen dem Metall und Wasser sich gleich theile, so sind wir wohl zu der Vermuthung berechtiget, dass eine solche Halbirung des Sauerstoffes auch bei allen übrigen langsamen Oxidationen Platz greife, deren Stattfinden von der Anwesenheit des Wassers bedingt ist, und dass es immer nur Nebenumstände seien, auf der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxides beruhend, wesshalb eine solche Halbirung nicht statt zu finden scheint. Wenn wir z. B. im Blute, wo doch sicherlich Oxidationen der erwähnten Art vor sich gehen, kein Wasserstoffsuperoxid nachzuweisen vermögen, so folgt hieraus noch nicht, dass keines dort gebildet werde; denn wir wissen jetzt, dass die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzen, schon fertig gebildetes HO_2 zu zerstören, welche Wirkung sie selbstverständlich auch auf das während der Respiration erzeugte Wasserstoffsuperoxid hervorbringen müssten.

Welchen Einfluss Nebenumstände auf das in Rede stehende Verhältniss ausüben, mag man aus folgenden Angaben ersehen. Wie oben erwähnt, verhielt sich bei 30 Sekunden langem Schütteln des SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam u. s. w. der mit dem Blei verbundene Sauerstoff zu demjenigen, welcher an Wasser gebunden angetroffen wurde, wie 100 : 69. Fügte man nun dem gesäuerten Wasser vor dem Schütteln mit dem Amalgam u. s. w. einiges Kohlenpulver zu, alles Uebrige sonst gleich, so ergab sich ein Verhältniss von 100 : 29, obwohl in beiden Fällen die Mengen der verschwundenen Schwefelsäure merklich gleich waren. Bei Anwendung einer noch grössern Menge von Kohle, alles Uebrige wieder gleich, enthielt das geschüttelte und abfiltrirte Wasser gar kein Wasserstoffsuperoxid mehr. Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass bei Gegenwart von Kohle ebenso wie bei Abwesenheit derselben HO_2 gebildet wurde; da aber bekanntlich

jene Materie diese Verbindung in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetzt, so muss die Kohle eine solche zersetzende Wirkung auch auf das unter den letzterwähnten Umständen gebildete Wasserstoffsuperoxid hervorbringen, und insofern das Platin noch kräftiger als die Kohle zerlegend auf HO_2 einwirkt, versteht es sich von selbst, dass die Anwesenheit einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge Platinmohres in dem SO_3-haltigen Wasser das Auftreten von HO_2 gänzlich verhindern würde.

Ein Beispiel ähnlicher Art ist Folgendes. Bekanntlich bilden sich nach meinen Versuchen beim Schütteln einer alkalisirten Lösung von Pyrogallussäure mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid. Löst man z. B. nur 25 Milligramme der genannten Säure in 50 Grammen Wassers auf, denen etwa ein Gramm mässig starker Kalilösung zugefügt wird, und schüttelt man das Gemisch eine Minute lang mit atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so wird dasselbe, nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und dann mit einem gleichen Raumtheile Aethers nebst einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammen geschüttelt worden, diesen Aether merklich stark lasurblau färben, welche Reaction die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von HO_2 anzeigt. Dieselbe Menge von Pyrogallussäure in 50 Grammen kalihaltigen Wassers gelöst, welches vorher durch entfasertes Blut stark geröthet worden, liefert bei sonst gleicher Behandlung eine Flüssigkeit, in welcher sich mittelst des Aethers und der Chromsäure kein HO_2 mehr nachweisen lässt, obwohl nicht im Mindesten daran zu zweifeln ist, dass auch unter diesen Umständen die Pyrogallussäure gerade so rasch wie ohne die Blutkörperchen durch den atmosphärischen Sauerstoff oxidirt und dabei HO_2 gebildet werde. Wie man aber leicht einsieht, kann bei diesem Vorgang aus dem gleichen Grunde kein Wasser-

stoffsuperoxid auftreten, wesshalb diese Verbindung beim Schütteln des SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Kohle oder Platinmohr nicht zum Vorschein kommt, und da nach meinen Beobachtungen das in dem entfaserten Blut enthaltene Eiweiss nicht katalysirend auf HO_2 einwirkt, so sind es die Blutkörperchen, welche das unter den erwähnten Umständen entstehende Wasserstoffsuperoxid nach Massgabe seiner Bildung auch wieder zerstören.

Unlängst ist von mir gezeigt worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet seien, welchen gleich dem Platin, der Kohle und den Blutkörperchen das Vermögen zukommt, das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen. Wenn nun organische Substanzen bei Gegenwart derartiger Materien in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff und Wasser die langsame Oxidation erleiden und unter diesen Umständen auch HO_2 gebildet wird, so begreift sich leicht, dass dieses Superoxid je nach Umständen sofort entweder gänzlich oder doch theilweise wieder zerstört werden muss, gerade so, wie diess mit dem Wasserstoffsuperoxide geschieht, welches beim Schütteln SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff bei Anwesenheit von Kohle oder der Blut- und kalihaltigen Pyrogallussäurelösung mit atmosphärischer Luft gebildet wird. Scheint nun auch bei der Respiration des Blutes, der Verwesung vieler organischer Materien und den in feuchter Luft langsam stattfindenden Oxidationen unorganischer Substanzen kein Wasserstoffsuperoxid erzeugt zu werden, so kommt diess nicht davon her, dass bei den erwähnten Vorgängen überhaupt kein Solches entstehe, sondern hat nach meinem Dafürhalten seinen Grund in Nebenumständen ähnlich denen, welche vorhin bezeichnet wurden.

Nach diesen Erörterungen wird es kaum noch der Bemerkung bedürfen, dass ich die oben besprochenen Thatsachen zu Gunsten der von mir wiederholt geäusserten

Ansicht zu deuten geneigt bin, gemäss welcher der Sauerstoff in zwei einander entgegengesetzt thätigen Zuständen und in einem Neutralen zu bestehen vermag und diese Zustände in einander sich überführen lassen, obwohl ich immer noch nicht wage, irgend welche Vermuthung über den nächsten Grund dieser Zustände und ihrer Veränderung auszusprechen. Worauf dieselben aber auch immer beruhen mögen, so viel scheint mir doch jetzt schon gewiss zu sein, dass sie bei allen scheinbar durch den gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen und namentlich bei denjenigen eine massgebende Rolle spielen, welche so viele Materien unorganischer und organischer Art in Berührung mit atmosphärischer Luft und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, wie uns hievon die Verwesung organischer Materien und die Respiration der Thiere die grossartigsten Beispiele liefern, gegen welche alle übrigen auf der Erde stattfindenden Oxidationsvorgänge als klein und unbedeutend erscheinen.

Ehe man die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes kannte, musste man annehmen, dass dieser elementare Körper, so wie er in der Atmosphäre vorhanden ist, auf die oxidirbaren Materien sich werfe, ohne vorher selbst irgend welche Veränderung erleiden zu müssen. Die in neuerer und neuester Zeit ermittelten Thatsachen scheinen mir aber zu der Annahme zu berechtigen, dass dieser Sauerstoff als solcher keine Oxidationswirkungen hervorzubringen vermöge, und bevor er diess zu thun befähiget ist, erst diejenige Veränderung erleiden müsse, in Folge deren er in zwei einander entgegengesetzt thätige Hälften sich spaltet, oder wie ich mich ausdrücke, chemisch polarisirt wird.

Beziehen wir nun diese Annahme zunächst auf die Erscheinungen der Verwesung und thierischen Respiration, so lässt sie uns als nächste Ursache dieser weitgreifenden chemischen Vorgänge eben die Spaltung oder Polarisation

des atmosphärischen Sauerstoffes erscheinen, eingeleitet einerseits durch das vorhandene Wasser, andererseits durch das oxidirbare Material unorganischer und organischer Substanzen, zwischen welchen Materien im Augenblicke der eintretenden Oxidation der polarisirte Sauerstoff sich theilt, in gleicher Weise, wie diess obigen Angaben gemäss beim Zusammenwirken von Bleiamalgam, SO_3-haltigem Wasser und atmosphärischen Sauerstoffes, oder, um noch ein einfacheres Beispiel zu wählen, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors geschieht.

II.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Thallium.

Das Thallium, obwohl erst seit Kurzem aufgefunden und spärlichst in der Natur angetroffen, ist von den Entdeckern desselben und einigen andern Chemikern doch schon ziemlich genau erforscht und es lässt uns Das, was wir bereits von ihm wissen, dasselbe als eines der merkwürdigsten Metalle erscheinen.

Gewisse Eigenschaften, welche das Thallium einerseits mit dem Blei, andererseits mit den alkalischen Metallen gemein hat, liessen mich vermuthen, dass auch sein Verhalten zum Sauerstoff manches Eigenthümliche zeigen dürfte und desshalb wünschen, einige Oxidationsverhältnisse dieses Metalles durch eigene Versuche kennen zu lernen. — Herr Kuhlmann aus Lille hat mich durch die Uebersendung einigen Thalliums in den Stand gesetzt, die gewünschten Untersuchungen auszuführen und ich benützte diesen Anlass, demselben für seine so verbindliche Freigebigkeit meinen besten Dank öffentlich zu bezeugen. Die Ergebnisse

meiner Versuche, welche den Gegenstand dieser Mittheilung ausmachen, sind so ausgefallen, dass sie wohl von Seite der Chemiker einige Beachtung verdienen dürften, insofern sie uns mit Thatsachen bekannt machen, welche, wie ich glaube, nicht ohne allgemeineres theoretisches Interesse und desshalb auch geeignet sind, manche andere schon bekannte den Sauerstoff betreffende Vorgänge für uns verständlicher zu machen, als sie es bisher gewesen.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur der wasserfreie, neutrale Sauerstoff kein Metall zu oxidiren vermag, so auch nicht das Thallium, welches, wie lange man es unter den erwähnten Umständen in gewöhnlichem Sauerstoff verweilen lässt, des Gänzlichen unverändert bleibt. Anders verhält sich der ozonisirte Sauerstoff (⊖) gegen das Metall, welches er rasch zu braunem Oxide (TlO_3) oxidirt, wie daraus erhellt, dass ein glänzendes Thalliumstäbchen, in stark ozonisirte Luft eingeführt, unverweilt mit einer tiefbraunen Hülle sich überzieht. Fährt man mit einem Thalliumstück drückend über weisses Papier hin, so dass daran einiges Metall haftend bleibt, so bräunt sich die beschriebene Stelle in ozonisirter Luft beinahe augenblicklich, aus welchen Angaben erhellt, dass dem Ozon gegenüber das Thallium als höchst oxidirbares Metall sich verhält. Ich darf hier jedoch nicht unbemerkt lassen, dass selbst der ozonisirte Sauerstoff, falls er vollkommen wasserfrei ist, kaum merklich oxidirend auf das Thallium einwirkt, wie ich diess früher auch schon vom Silber und Blei gezeigt habe und noch Weiteres über den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons in einer eigenen spätern Abhandlung mittheilen werde.

Eben so leicht wie mit dem Thallium selbst verbindet sich der ozonisirte Sauerstoff mit TlO zu dem braunen Oxide (TlO_3), wie daraus hervorgeht, dass beim Durchleiten eines Stromes stark ozonisirter Luft durch eine wäss-

rige Lösung des Thalliumoxidules letztere sofort stark sich bräunt in Folge der Bildung und Ausscheidung von TlO_3, und kaum ist nöthig noch zu bemerken, dass unter diesen Umständen das Ozon gänzlich verschwindet. Die einfachste Art der Anstellung dieses Versuches besteht darin, Streifen weissen Filtrirpapieres, mit gelöstem Thalliumoxidul getränkt, in eine Ozonatmosphäre einzuführen, in welcher dieselben augenblicklich auf das Deutlichste gebräunt werden, wesshalb auch mit TlO behaftetes Papier als sehr empfindliches Reagens auf Ozon und die Lösung dieses Oxidules als sogenannte sympathetische Dinte dienen kann. Gleich dem freien, wird auch das an Kohlensäure gebundene Thalliumoxidul durch den ozonisirten Sauerstoff zu TlO_3 oxidirt, obwohl merklich langsamer als die reine Basis, wie man diess aus dem Umstande abnehmen kann, dass sich ein mit der Lösung des Carbonates getränkter Papierstreifen in einer Ozonatmosphäre nur sehr langsam bräunt. Auf das an kräftigere Säuren gebundene Thalliumoxidul scheint das Ozon nicht oxidirend einzuwirken. Auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in der Uebermangansäure enthalten ist, vermag sowohl das Thallium als TlO zu TlO_3 zu oxidiren, woher es kommt, dass die wässrige Lösung dieser Säure oder ihrer Salze durch das Metall und sein Oxidul entfärbt wird unter Bildung von MnO_2 und TlO_3. Da schon kleine Mengen besagter Säure oder ihrer Salze verhältnissmässig sehr grosse Quantitäten Wassers noch merklich stark röthen, so werden solche verdünnte Lösungen auch durch äusserst kleine Mengen Thalliumoxidules augenblicklich unter bräunlicher Trübung entfärbt, und kaum ist nöthig beizufügen, dass seiner Unlöslichkeit halber das Metall langsamer als das Oxidul diese Wirkung hervorbringe. Wie die Uebermangansäure oxidiren auch die gelösten Hypochlorite das Metall und Oxidul zu TlO_3, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie etwas lang-

samer wirken, als diess die erwähnte Säure thut. Wenn erwähntermassen der freie ozonisirte Sauerstoff nur das an Kohlensäure, nicht aber das an stärkere Säuren, z. B. SO_3, gebundene TlO zu TlO_3 oxidirt, vermögen dagegen aus allen Thalliumoxidulsalzen die Permanganate das braune Thalliumoxid zu fällen, dem natürlich immer das durch die Reduction der Uebermangansäure entstandene MnO_2 beigemengt ist.

Die Superoxide des Thalliums (TlO_3) und Wasserstoffes reduciren sich gegenseitig unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welche Thatsache zeigt, dass das Erstere ein Ozonid*) ist; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass hierbei ausser TlO auch noch in geringer Menge ein Oxid zum Vorschein kommt, welches in Wasser unlöslich ist, gelb aussieht, gegen HO_2 für sich allein gleichgültig sich verhält und den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläut, welche Wirkung das basische Oxid nicht hervorbringt und die deutlichst zeigt, dass das fragliche Oxid mehr Sauerstoff enthält, als TlO. Wie dasselbe zusammengesetzt ist, habe ich wegen der Kleinheit des mir zu Gebot stehenden Materiales noch nicht ermitteln können, möglicherweise könnte es $Tl_2 Cl_3$ entsprechen, also $Tl_2 O_3$ sein. Am einfachsten lässt sich dieses Verhalten von TlO_3 zu HO_2 in folgender Weise zeigen. Man lässt einen mit Thalliumoxidullösung getränkten Streifen weissen Filtrirpapieres erst in einer Ozonatmosphäre sich stark bräunen und übergiesst ihn dann mit Wasserstoffsuperoxid, durch welches er unter noch sichtlicher Gasentwickelung ziemlich rasch gebleicht wird. Führt man das so beschaf-

---

*) Bekanntlich vermag auch das in mancher andern Beziehung dem Thallium ähnliche Kalium mit 3 Aeq. Sauerstoffes zu einem Superoxyd sich zu verbinden, welches jedoch durch seinen antozonidischen Karakter stark von TlO_3 abweicht, was auf eine grosse zwischen beiden Metallen bestehende Verschiedenheit hinzudeuten scheint.

fene und mit Wasser ausgewaschene Papier in angesäuerten Jodkaliumkleister ein, so färbt sich dasselbe sofort blau in Folge der kleinen Menge des noch in ihm enthaltenen gelben Thalliumoxides, von dem vorhin die Rede gewesen.

Ein ganz eigenthümliches Interesse bietet das Verhalten des Thalliums zum Wasserstoffsuperoxide dar, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Ein Stückchen des Metalles von glänzender Oberfläche in HO_2 eingeführt, behält auf einige Augenblicke sein metallisches Aussehen bei, wie es anfänglich auch nicht im Mindesten zersetzend auf das Superoxid einwirkt; bald bedeckt sich jedoch das Metall mit einer tiefbraunen Hülle und ist letztere bemerklich geworden, so treten an ihr Gasbläschen auf, welche bei der geringsten Bewegung sich losreissen und braune Flocken in die Höhe führen, wodurch die Gasentwickelung durch die ganze Flüssigkeit verbreitet wird. Das entbundene Gas, die braune Hülle und die aufsteigenden Flocken sind nichts anders als gewöhnlicher Sauerstoff und Thalliumoxid, durch welches letztere allein und nicht durch das Metall selbst die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides bewerkstelliget wird. Da mit dieser Zerlegung auch diejenige des entstandenen TlO_3 Hand in Hand geht, d. h. dieses Oxid bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von HO_2 dem grössten Theile nach zu TlO reducirt wird, so löst sich letzteres in dem vorhandenen Wasser auf, ihm desshalb die Eigenschaft ertheilend, das Curcumapapier zu bräunen, aus gelöstem Jodkalium gelbes Jodthallium zu fällen u. s. w. Versteht sich von selbst, dass auch unter diesen Umständen in kleiner Menge das schon erwähnte unlösliche gelbe Oxid entsteht, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermag.

Was das gelöste Thalliumoxidul betrifft, so lässt es sich mit Wasserstoffsuperoxid vermischen, ohne dass das braune Oxid entstünde oder Sauerstoffgas entbunden würde. Ich bewahre eine solche Mischung schon mehrere Wochen

lang auf und finde, dass dieselbe immer noch auf TlO und HO_2 reagirt. Es ist desshalb aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass das metallische Thallium vom Wasserstoffsuperoxid unmittelbar zu TlO_3 oxidirt und das unter diesen Umständen zum Vorschein kommende TlO auf mittelbarem Wege, d. h. erst dadurch gebildet werde, dass die Superoxide des Thalliums und Wasserstoffes gegenseitig sich reduciren; denn da TlO erwähntermassen gegen HO_2 sich gleichgültig verhält, so kann das im Wasserstoffsuperoxid aus metallischem Thallium entstehende TlO_3 nicht durch die Bildung von TlO hindurch gegangen, d. h. auf eine sekundäre Weise entstanden, sondern muss auf einmal gebildet worden sein.

Da das Thallium wie auch dessen Oxidul vom ozonisirten Sauerstoff rasch zu TlO_3 oxidirt wird, das zweite Sauerstoffaequivalent des Wasserstoffsuperoxides dagegen vollkommen unthätig gegen TlO sich verhält, so ersieht man hieraus, dass besagter Sauerstoff nicht in demjenigen Zustande sich befindet, in welchem er sein muss, damit er mit TlO zu TlO_3 sich zu verbinden vermöge. Nach meiner Annahme ist $HO_2 = HO + \oplus$ und $TlO_3 = TlO + 2\ominus$, und da erfahrungsgemäss das Thallium und dessen Oxidul nur durch $\ominus$ zu TlO_3 oxidirt werden kann, so muss ich annehmen, dass dem Metalle, nicht aber auch seinem Oxidul, das Vermögen zukomme, das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren und eben dadurch seine eigene Oxidation zu TlO_3 einzuleiten. Auf eine Anzahl ähnlicher Thatsachen mich stützend, habe ich schon früher darzuthun versucht, dass unter dem Berührungseinflusse gewisser Materien die eine Sauerstoffmodification in eine andere und namentlich das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ übergeführt werden könne, wesshalb ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die betreffenden Abhandlungen verweisen will.

Wird ein Amalgam, welches 0,5 % Thalliums enthält, mit SO_3-haltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas nur wenige Minuten lang zusammen geschüttelt, so erweist sich die saure Flüssigkeit schon so HO_2-haltig, dass dieselbe mit dem gleichen Raumtheile Aethers und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung geschüttelt, den Aether deutlichst lasurblau färbt, welche Reaction das Vorhandensein einer schon merklichen Menge Wasserstoffsuperoxides anzeigt, die unter den erwähnten Umständen gebildet worden. Selbstverständlich entsteht aber auch zugleich schwefelsaures Thalliumoxidul, welches sich in dem vorhandenen Wasser löst, wie diess der gelbe Niederschlag von Jodthallium beweist, welcher beim Zufügen gelösten Jodkaliums erhalten wird. Hieraus erhellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff zum Thallium gerade so wie zum Blei sich verhält, wie es auch höchst wahrscheinlich ist, dass unter den erwähnten Umständen auf ein Aequivalent Thalliumsulfates ein Aeq. Wasserstoffsuperoxides auftrete, also auch in diesem Falle der oxidirende Sauerstoff zwischen dem Metall und Wasser sich gleich theile.

Beim Schütteln des erwähnten Amalgames mit reinem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas wird kein Wasserstoffsuperoxid, sondern nur Thalliumoxidul erhalten, welches in dem vorhandenen Wasser sich lösst; lässt man dagegen das Amalgam, mit einer sehr dünnen Schichte Wassers bedeckt, längere Zeit mit O ruhig zusammen stehen, so bildet sich zwar auch TlO, es treten jedoch auch braune glänzende Schüppchen auf, welche in Wasser unlöslich sind, durch HO_2 unter Entbindung von Sauerstoffgas zu löslichem Oxidul und dem oben erwähnten gelben Oxid reducirt werden, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläuen und in jeder weitern Beziehung wie TlO_3 sich verhalten. Da der gewöhnliche Sauerstoff gleichgültig gegen das gelöste Thalliumoxidul sich verhält, d. h. un-

fähig ist, dasselbe zu TlO_3 zu oxidiren, so kann auch das Thalliumoxid, welches bei der Einwirkung des wasserhaltigen O auf das Thallium allmählig sich bildet, nicht so entstehen, dass das Metall erst zu TlO und dieses durch weitere Sauerstoffaufnahme zu TlO_3 oxidirt würde.

Wie ich glaube, lassen sich alle die erwähnten, durch den gewöhnlichen Sauerstoff auf das Thallium hervorgebrachten Oxidationswirkungen kaum anders als durch folgende Annahmen erklären. Kommt Thallium und Wasser in Berührung mit neutralem Sauerstoff zu stehen, so werden auf ein Aequivalent Metalles und drei Aeq. HO sechs Aeq. O zu 3⊕ und 3⊖ chemisch polarisirt, welche ersteren mit Wasser zu $3H\dot{O}_2$, die letzteren mit Tl zu TlO_3 sich verbinden. Bei der oben erwähnten Gegensätzlichkeit dieser Oxide wirken sie aber unmittelbar nach ihrer Bildung gegenseitig desoxidirend auf einander ein, und da zur Reduction des TlO_3 zu TlO zwei Aeq. Wasserstoffsuperoxides erforderlich sind, so bleibt von den drei Aeq. gebildeten HO_2 noch eines übrig und es müssen somit auf fünf Aeq. des in dieser Weise oxidirten Metalles eben so viele Aeq. HO_2 übrig bleiben. Da nun obigen Angaben gemäss beim Zusammentreffen des Thalliums mit Wasserstoffsuperoxid rasch TlO_3 sich bildet, so wird noch ein sechstes Aeq. dieses Metalles durch drei Aeq. HO_2 zu braunem Oxid oxidirt, letzteres jedoch sofort wieder durch die noch übrigen zwei Aeq. Wasserstoffsuperoxides zu TlO reducirt werden, so dass kein HO_2 übrig bleiben kann und es das Aussehen haben muss, als ob unter den erwähnten Umständen nichts Anderes geschehen wäre, als dass gleiche Aeq. von Metall und Sauerstoff sich unmittelbar zu Thalliumoxidul mit einander verbunden hätten.

Diesen Annahmen gemäss würden somit durch fünf Aeq. Thalliums und fünfzehn Aeq. Wassers dreissig Aeq. neutralen Sauerstoffes in Anspruch genommen, obgleich von

dieser Sauerstoffmenge schliesslich nur sechs Aeq. mit dem Metall vereiniget blieben, während die 24 übrigen in Mitleidenschaft gezogenen Sauerstoffæquivalente abwechselnd als ⊕ und ⊖ gebunden und im O-Zustande wieder in Freiheit gesetzt werden.

Es werden indessen diese Vorgänge nur dann völlig so stattfinden können, wie eben beschrieben worden, wenn das amalgamirte Thallium mit reinem Wasser und O geschüttelt wird, weil das unter solchen Umständen sich bildende Thalliumoxid unmittelbar nach seiner Entstehung mit der zu seiner Reduction nöthigen Menge von Wasserstoffsuperoxid in Wechselwirkung gebracht wird. Lässt man dagegen das besagte Amalgam mit Wasser und neutralem Sauerstoff ruhig mit einander in Berührung stehen, so sind, wie man leicht einsieht, diese Umstände so, dass kleine Mengen des ursprünglich gebildeten Thalliumoxides der reducirenden Einwirkung des gleichzeitig entstandenen Wasserstoffsuperoxides entgehen können.

Wird das Amalgam mit SO_3-haltigem Wasser und O geschüttelt, so finden natürlich auch unter diesen Umständen die gleichen Vorgänge statt, wie in den beiden andern Fällen, mit dem Unterschiede jedoch, dass das hierbei sekundär entstandene Thalliumoxidul mit der vorhandenen Schwefelsäure ein Sulfat bildet und überdiess noch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt. Es werden nemlich auch in dem vorliegenden Falle auf ein Aequivalent Metalles und drei Aequivalent Wassers sechs Aeq. neutralen Sauerstoffes in 3⊕ und 3⊖ übergeführt, d. h. $3HO_2$ und TlO_3 gebildet und zur Reduction des letztern $2HO_2$ verbraucht, während das übrig bleibende dritte Aeq. Wasserstoffsuperoxides (wenigstens ein Theil desselben) aus demselben Grunde der Zersetzung entgeht, wesshalb ein Gleiches beim Schütteln SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff geschieht.

Solche Vorstellungen über den Hergang der Sache mögen manchem Chemiker auf den ersten Blick sonderbar und künstlich genug vorkommen gegenüber den Ansichten, welche man bisher über derartige Oxidationsvorgänge hatte und gemäss welchen man z. B. die Bildung des Thalliumoxidules in wasserhaltigem Sauerstoff als eine ganz einfache und ursprüngliche Verbindung dieses Elementes mit dem Metalle betrachtet. Meinem Dafürhalten nach liegt aber bereits mehr als nur eine Thatsache vor, welche zu dem Schlusse berechtiget, dass das Endergebniss der Einwirkung des Sauerstoffes auf eine oxidirbare Materie nicht der einzige chemische Vorgang sei, welcher zwischen beiden Körpern stattgefunden, sondern dass ihm noch anderweitige stoffliche Veränderungen vorausgegangen und die Bildung der zuletzt erhaltenen Sauerstoffverbindung, um bildlich zu reden, nur der Abschluss eines aus mehreren Acten bestehenden chemischen Dramas sei, welche Acte bisher nur desshalb unbeachtet geblieben sind, weil dieselben in der Regel so rasch aufeinander folgen, dass sie der Zeit nach in einen Einzigen zusammen zu fallen scheinen. Wie man sehen wird, bespricht die nachstehende Mittheilung: „Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Blei", eine Reihe von Thatsachen, denen völlig ähnlich, von welchen so eben die Rede gewesen, wesshalb ich auch nicht umhin kann, sie in gleicher Weise zu deuten. Die Annahme, dass jede chemische Verbindung oder Trennung zweier oder mehrerer Stoffe mit- oder von einander in Wirklichkeit ein „Processus" und nicht ein blosses urplötzliches Aneinanderlagern oder Auseinanderreissen ihrer kleinsten Theilchen sei, sondern die an diesen Vorgängen betheiligten Urstoffe selbst gewisse Zustandsveränderungen erleiden, bevor ihre Verbindung oder Trennung vollendet ist, hat mich namentlich bei meinen Untersuchungen über die Oxidations- und Desoxidationsvorgänge geleitet und

ich kann es nicht bereuen, dabei von einer solchen ungewöhnlichen Voraussetzung ausgegangen zu sein, weil ich ihr die Ermittelung von Thatsachen verdanke, welche ich ohne sie nicht gefunden hätte und denen wohl auch nicht alle theoretische Bedeutung abgesprochen werden dürfte. Ich gedenke daher auch fernerhin meine chemischen Forschungen von diesem Standpunkt aus fortzusetzen nicht ohne die Hoffnung, noch den einen und andern Fund zu thun zur Vermehrung des thatsächlichen Materiales der Wissenschaft sowohl, als auch zur Erweiterung unserer dermalen noch so schwachen Einsicht in den Zusammenhang der chemischen Erscheinungen, insbesondere derer, welche sich auf den Zentralkörper der Chemie beziehen.

Nachtrag zur voranstehenden Mittheilung.

Leitet man Chlorgas in eine wässrige Lösung von Thalliumoxidul ein, so bildet sich sofort braunes Thalliumoxid, in Folge dessen die Flüssigkeit stark getrübt wird; bei weiterer Einführung von Chlor verschwindet jedoch das Oxid wieder und wird die Lösung vollkommen klar und farbelos, woher es auch kommt, dass mit gelöstem TlO getränkte Papierstreifen in einer Chloratmosphäre sich erst bräunen und dann wieder weiss werden. Da aus der wieder farblos gewordenen Lösung die Alkalien Thalliumoxid niederschlagen, so steht zu vermuthen, dass unter den erwähnten Umständen 3 TlO und 2 Cl zunächst in 2 TlCl und TlO_3 sich umsetzen und bei weiterer Einwirkung von Chlor diese beiden Thalliumverbindungen in Thalliumchlorid übergeführt werden. Aehnlich dem Chlor wirkt auch das Brom auf die Thalliumoxidullösung ein.

Die Lösungen der Thalliumoxidsalze, z. B. des Sulfates, wie auch diejenigen des Chlorides und Bromides, bläuen selbst in höchst verdünntem Zustande den Jodkaliumkleister

auf das Tiefste, scheiden also Jod aus dem Jodkalium aus, ohne Zweifel so, dass z. B. TlO_3, $3 SO_2$ und $3 KJ$ in $TlJ + 3 KO, SO_3 + 2 J$ oder $TlCl_3$ und $3 KJ$ in $TlJ + 3 KCl + 2 J$ sich umsetzen. Erwähnenswerth ist noch, dass das Thalliumoxid SO_2 rasch zu Schwefelsäure oxidirt, wie diess schon aus der Thatsache abzunehmen ist, dass TlO-haltige Papierstreifen, durch Ozon gebräunt, in SO_2-Gas beinahe augenblicklich weiss werden.

III.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Blei.

Bekanntlich verbindet sich nach meinen Versuchen der ozonisirte Sauerstoff mit dem Blei unmittelbar zum braunen Superoxid, obwohl merklich langsamer als mit dem Thallium, und zwar thut er diess in seinem gebundenen wie im freien Zustande, wie er z. B. in den Permanganaten und Hypochloriten enthalten ist, in welchen ⊖-haltigen gelösten Salzen polirtes Blei allmählig gerade so mit einer Hülle von PbO_2 sich überzieht, wie diess mit dem gleichen Metall in einer Ozonatmosphäre geschieht.

Aehnlich dem Blei wird auch dessen basisches Oxid durch freien ozonisirten Sauerstoff nach und nach zu PbO_2 oxidirt, welche Oxidation selbst ein Theil der Basis des Bleiessigs erleidet, wie ich diess schon vor Jahren gezeigt habe. Eine solche Wirkung bringt auch der in den Permanganaten und Hypochloriten gebundene ozonisirte Sauerstoff auf freies und gebundenes Bleioxid hervor, wesshalb die Lösungen der erstern Salze beim Schütteln mit Bleioxidhydrat oder beim Vermischen derselben mit gelöstem neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxid entfärbt werden.

Was das Verhalten des Bleies zum Wasserstoffsuperoxid betrifft, so wird angenommen, dass dieses Metall in schwachem Grade das Vermögen besitze, HO_2 zu katalisiren, ohne dabei selbst oxidirt zu werden. Meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben Folgendes gezeigt. Polirtes Bleiblech mit HO_2 in Berührung gesetzt, wirkt anfänglich nicht in merklicher Weise auf das Superoxid ein, nach kurzer Zeit sieht man jedoch die Oberfläche des Metalles sich schwach bräunen und dann mit Gasbläschen sich bedecken. Nach längerm Zusammenstehen des Bleies mit HO_2 hört die Zersetzung des letztern gänzlich auf und ist nun die Oberfläche des Metalles mit einer dünnen gelblichen Oxidhülle überzogen, welche, obwohl gleichgültig gegen HO_2 sich verhaltend, doch noch den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Da bekanntlich das basische Oxid diese Wirkung nicht hervorbringt, so muss das fragliche Oxid mehr Sauerstoff als PbO enthalten, welche Thatsache es wahrscheinlich macht, dass wie dem Thallium, so auch dem Blei das Vermögen zukomme, das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides erst in $\ominus$ umzukehren, um sich mit diesem zu Bleisuperoxid zu verbinden, welches dann ähnlich dem TlO_3 durch weiteres HO_2 unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffes zu dem vorhin erwähnten, den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuenden Oxide reducirt wird. Hieraus würde somit folgen, dass das Blei als solches das Wasserstoffsuperoxid nicht zu katalisiren vermöchte, sondern dass diese Zersetzung durch das ozonidische Bleisuperoxid bewerkstelliget würde, welches anfänglich das Metall mit HO_2 erzeugt. Ich will bei diesem Anlasse nicht unbemerkt lassen, dass nach meinen Erfahrungen die Annahme irrig ist, gemäss welcher PbO_2 durch HO_2 vollständig zu PbO reducirt würde, was nur unter der Mitwirkung einer Säure geschieht, welche mit dem Bleioxid ein lösliches Salz bildet; denn wirkt HO_2 für

sich allein auf PbO_2 ein, so erhält man immer ein Oxid, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich noch auf das Tiefste bläut, wie lange man auch die genannten Superoxide auf einander wirken lassen mag.

Wenn obigen Angaben gemäss das Thalliumoxidul unverändert neben HO_2 bestehen kann, so verhält sich in dieser Beziehung das entsprechende Bleioxid wesentlich anders. Wird nemlich das Hydrat desselben mit HO_2 übergossen, so färbt es sich bald bräunlich in Folge gebildeten Bleisuperoxides, und augenblicklich entsteht PbO_2, wenn man in das Gemisch einer Bleisalzlösung und Wasserstoffsuperoxid gelöstes Kali tröpfelt, wie aus der sofort eintretenden Bräunung der Flüssigkeit erhellt. Ebenso wandelt nach meinen frühern Versuchen HO_2 einen Theil der Basis des Bleiessigs augenblicklich in Bleisuperoxid um, und in allen diesen Fällen fängt, falls ein Ueberschuss von HO_2 vorhanden ist, das gebildete PbO_2 sofort an, zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxid einzuwirken, wobei selbstverständlich beide Superoxide einen Theil ihres Sauerstoffes verlieren, ohne dass aber PbO_2 wieder gänzlich zu PbO reducirt würde, wie daraus erhellt, dass das entstandene und gegen HO_2 vollkommen gleichgültig sich verhaltende Bleioxid immer noch die Eigenschaft besitzt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, was beweist, dass es mehr Sauerstoff als PbO enthalte. Kaum wird es nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass alle Bleisalze, die unlöslichen nicht ausgenommen, augenblicklich sich bräunen, wenn sie erst mit HO_2 und dann mit Kalilösung übergossen werden, ein Verhalten, an welchem sich schon sehr kleine Mengen eines Bleisalzes erkennen lassen.

Thenard gibt an, dass auch das wasserfreie Bleioxid (Massicot) das Wasserstoffsuperoxid zerlege, war aber der irrigen Ansicht, dass hierbei PbO unverändert bleibe. Nach meinen Beobachtungen wirkt allerdings dieses Oxid anfangs

ziemlich lebhaft zersetzend auf HO_2 ein, es hört jedoch diese Wirksamkeit nach einiger Zeit gänzlich auf, wie viel unzersetztes HO_2 auch noch vorhanden sein mag, welche Unthätigkeit beweist, dass die Oberfläche des Massicots eine Veränderung erlitten habe. Legt man ein so verändertes und vorher mit Wasser abgespültes Stück Bleioxid in angesäuerten Jodkaliumkleister, so färbt sich dieser tiefblau, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen ein Oxid gebildet wird, welches bei Mitwirkung einer Säure Sauerstoff an das Kalium des Jodsalzes abgeben und desshalb Jod ausscheiden kann. Ich ziehe desshalb aus diesen Thatsachen den Schluss, dass auch das wasserfreie PbO durch HO_2 erst zu PbO_2 oxidirt werde und dieses Superoxid es sei, welches das Wasserstoffsuperoxid zersetzt, dass also das wasserfreie Bleioxid gleich seinem Hydrate zu HO_2 sich verhalte.

Was das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffes zum Blei bei Anwesenheit von Wasser betrifft (trockener ist vollkommen gleichgültig gegen das Metall), so werden nachstehende Angaben zeigen, dass dasselbe bis jetzt nicht ganz richtig aufgefasst worden ist. Bekanntlich wird angenommen, dass bei Abwesenheit von Kohlensäure unter den erwähnten Umständen reines Bleioxidhydrat gebildet werde; da ich aber aus mehr als einem Grunde an der Richtigkeit einer solchen Annahme zweifeln musste, so sah ich mich veranlasst, über diesen Gegenstand eine Reihe von Versuchen anzustellen, deren Ergebnisse meine Zweifel vollkommen rechtfertigten, und bemerkt sei hier noch, dass das zu diesen Versuchen dienende Blei aus einer Bleizuckerlösung durch Zink abgeschieden und vor dem Gebrauche mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgewaschen wurde. Wird in diesem Zustande das Metall mit reinem Sauerstoffgas und Wasser in einer verschlossenen Flasche so lange zusammen geschüttelt, bis die Flüssigkeit

milchig geworden, was schon nach wenigen Minuten der Fall ist, so vermag dieselbe den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister in kurzer Zeit zu bläuen, welche Reaction um so augenfälliger und rascher auftritt, je länger die besagten Materien zusammen geschüttelt worden, und ich darf nicht unterlassen, hier noch ausdrücklich zu bemerken, dass nur im Anfange des Schüttelns das hierbei gebildete Oxid rein weiss erscheint, bei längerm Schütteln aber merklich stark gelb wird, in welchem Zustand es den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Da diese Färbung von dem reinen basischen Oxide nicht hervorgebracht wird, so kann auch die fragliche Materie nicht reines Bleioxidhydrat sein, sondern muss mehr Sauerstoff als PbO enthalten, und wie man hieraus ersieht, verhält sich dieses Oxid gleich demjenigen, welches bei der Einwirkung einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxides auf das basische Oxid, oder auf einen Theil der im Bleiessig vorhandenen Basis, oder beim Zusammenstehen des metallischen Bleies mit HO_2 entsteht, welche sämmtlichen Oxide man wohl als PbO mit kleinen Mengen Bleisuperoxides verbunden betrachten darf.

Es fragt sich nun, wie bei der gleichzeitigen Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes und Wassers auf metallisches Blei das fragliche PbO_2-haltige Oxid sich bilde. Auf den ersten Blick möchte man zu der Annahme geneigt sein, dass zuerst Bleioxidhydrat entstehe und dann ein kleiner Theil desselben durch weitere Sauerstoffaufnahme zu PbO_2 oxidirt werde. Dass die Sache nicht so sich verhalte, geht schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass das Bleioxidhydrat, wie es z. B. aus einer Bleizuckerlösung mittelst Kali u. s. w. erhalten wird, weder sich gelb färbt, noch die Eigenschaft erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, wie lange man auch das feuchte Hydrat mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammen stehen lassen mag.

Nachdem ich bei einem Versuch in zwei Litergrossen Flaschen einen ganzen Monat lang in dem einen Gefässe kleine Mengen Bleioxidhydrates, in dem andern fein zertheiltes Blei in Berührung mit Sauerstoffgas und Wasser hatte stehen lassen, unter jeweiligem Schütteln, fand ich das Hydrat noch völlig weiss und unfähig, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, wogegen das während dieser Zeit aus dem metallischen Blei gebildete Oxid ziemlich stark gelb gefärbt war und mit Essigsäure behandelt, wenn auch eine verhältnissmässig sehr kleine, doch noch merkliche Menge PbO_2 zurückliess, wobei es sich von selbst versteht, dass das gelbe Bleioxid den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Stärkste bläuete. Ich muss jedoch bemerken, dass nur der dunkle Sauerstoff völlig gleichgültig gegen das Bleioxidhydrat sich verhält, der besonnete dagegen dasselbe schon im Laufe einiger Tage deutlich gelb färbt, in welchem Zustande das Oxid selbstverständlich auch die Eigenschaft besitzt, den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste zu bläuen, u. s. w. Es ist diess eine der vielen Thatsachen, welche zeigen, dass das Licht chemisch bethätigend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirkt, d. h. ihm eine ozonartige Wirksamkeit verleiht. Kaum ist nothwendig noch ausdrücklich zu bemerken, dass bei der Einwirkung des wasserhaltigen Sauerstoffes auf metallisches Blei auch in gänzlicher Dunkelheit ein PbO_2-haltiges Oxid entstehe, wovon ich mich durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe. — Wollen wir von der Bildungsweise dieses Oxides eine richtige Vorstellung gewinnen, so müssen nach meinem Dafürhalten folgende Thatsachen in Betracht gezogen werden: 1) dass das Blei und dessen basisches Oxid nur durch den ozonisirten Sauerstoff zu PbO_2 oxidirt werden; 2) dass obigen Angaben gemäss das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides unter dem Berührungseinflusse des Bleies und seines basischen

Oxides in $\ominus$ übergeführt und desshalb das Eine und das Andere erst zu PbO_2 oxidirt, dieses Superoxid jedoch in Folge der Einwirkung weitern Wasserstoffsuperoxides zu PbO_2-haltigem Oxide reducirt werde; 3) dass blosses Wasser, mit reinem oder amalgamirtem Blei und Sauerstoffgas geschüttelt, keine nachweisbare Menge von HO_2 enthalte und 4) dass beim Schütteln SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoffgas merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid auftreten, welche frühern Angaben zufolge dem gleichzeitig gebildeten Bleisulfat, d. h. Bleioxid, als æquivalent betrachtet werden dürfen.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die in allen diesen Fällen erfolgende Oxidation des Bleies auf die gleiche Weise statt finde und dabei Wasserstoffsuperoxid gebildet werde, wesshalb sich fragen lässt, wie es komme, dass in dem einen Falle HO_2 auftrete und im andern nicht. Wie ich glaube, verhält sich die Sache folgendermassen. Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Bleies und Wassers auf den neutralen Sauerstoff wird, wie diess bei Anwendung des Thalliums geschieht, O zu $\oplus$ und $\ominus$ polarisirt, und wie das isolirte $\ominus$ (Ozon) mit dem Blei unmittelbar zu PbO_2 sich verbindet, so wird auch das unter diesen Umständen auftretende $\ominus$ mit dem Metalle zu ozonidischem Bleisuperoxid und das complementäre $\oplus$ (Antozon) mit Wasser zu antozonidischem Wasserstoffsuperoxid zusammentreten. Und da die Bildung von PbO_2 zwei Aequivalente $\ominus$ erfordert, so muss man annehmen, dass unter den erwähnten Umständen vier Aeq. neutralen Sauerstoffes zu zwei Aeq. $\ominus$ und zwei Aeq. $\oplus$ polarisirt, und daher auf ein Aeq. PbO_2 zwei Aeq. HO_2 gebildet werden. Weil nun aber PbO_2 als Ozonid neben dem antozonidischen HO_2 nicht zu bestehen vermag, so wird ersteres durch ein Aeq. des letztern bis auf wenige Spuren zu PbO reducirt und bleibt desshalb nahezu ein Aeq. HO_2 übrig. Auf drei Aeq. Bleies,

in angegebener Weise oxidirt, bleiben somit drei Aeq. HO_2 übrig; da aber erwähntermassen das metallische Blei das Vermögen besitzt, das ⊕ des HO_2 in ⊖ umzukehren, um mit demselben zu PbO_2 sich zu verbinden, so oxidirt sich noch ein viertes Aeq. Bleies durch zwei Aeq. HO_2 erst zu PbO_2, welches durch das dritte noch vorhandene HO_2 wieder (dem grössten Theile nach) zu PbO reducirt wird, wesshalb unter diesen Umständen auch keine merkliche Menge von Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommen kann.

Die Spuren von PbO_2, welche sich in den auf diese Weise gebildeten vier Aeq. Bleioxides noch vorfinden, sind es nun eben, welche mir nicht blos darauf hinzudeuten, sondern genügend zu beweisen scheinen, dass das fragliche Oxid auf eine sekundäre Weise, d. h. aus dem ursprünglich entstandenen Bleisuperoxid unter dem reducirenden Einflusse des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffsuperoxides hervorgegangen sei.

Selbstverständlich finden die gleichen Vorgänge auch bei Anwendung SO_3-haltigen Wassers und amalgamirten Bleies statt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass unter diesen Umständen auf ein Aeq. gebildeten Bleioxides auch ein Aeq. Wasserstoffsuperoxides auftritt, wie diess in einer voranstehenden Mittheilung angegeben ist. Wenn nun nach meiner Annahme auf ein Aeq. Bleies und zwei Aeq. Wassers vier Aeq. neutralen Sauerstoffes sich chemisch polarisiren, so werden die in Folge hievon auftretenden zwei Aeq. ⊖ ebenfalls erst mit Pb zu PbO_2 sich verbinden, welches Superoxid jedoch durch ein Aeq. HO_2 zu PbO reducirt wird, mit der vorhandenen Schwefelsäure ein Sulfat bildend. Was das übrig bleibende zweite Aeq. HO_2 betrifft, so wird dasselbe gegen die zersetzende Einwirkung des noch vorhandenen metallischen Bleies theils durch das mit ihm vergesellschaftete Quecksilber, theils durch die

noch vorhandene freie Schwefelsäure bis auf einen gewissen Grad geschützt, wie ein solcher schützender Einfluss aus der Thatsache erhellt, dass HO_2- und SO_3-haltiges Wasser mit Bleiamalgam längere Zeit zusammen geschüttelt werden muss, bis alles Wasserstoffsuperoxid verschwunden ist, unter welchen Umständen ebenfalls Bleisulfat sich bildet. Wurden z. B. 150 Gramme SO_3-haltigen Wassers, denen nur 12 Milligramme HO_2 beigemischt waren, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft, mit 200 Grammen Bleiamalgames, das 5 % Pb enthielt, eine halbe Stunde lang zusammen geschüttelt, so fanden sich doch noch 7 Milligramme HO_2 in dem so behandelten Wasser vor und es musste dasselbe mehrere Tage mit dem Amalgam in Berührung bleiben, bevor die letzte noch nachweisbare Spur von Wasserstoffsuperoxid verschwunden war, während bei Abwesenheit von Schwefelsäure diese kleine Menge von HO_2 rasch zersetzt wurde.

Die Annahme, dass selbst bei Anwesenheit von SO_3 das Blei erst zu PbO_2 oxidirt werde, d. h. die Bildung dieses Superoxides derjenigen des Sulfates beziehungsweise Bleioxides vorausgehe, erhält nach meinem Ermessen ihre Bestätigung durch die Thatsache, dass auch in dem unter diesen Umständen gebildeten Bleisulfate noch Spuren von PbO_2 sich vorfinden, wie daraus hervorgeht, dass besagtes Bleisalz den angesäuerten Jodkaliumkleister zwar nur allmählig, aber doch noch merklich stark zu bläuen vermag, was selbstverständlich das reine Sulfat nicht zu thun im Stande ist. Auch will ich hier nicht unerwähnt lassen, dass metallisches Blei, in SO_3- und HO_2-haltiges Wasser gelegt und von der atmosphärischen Luft völlig abgeschlossen, nach und nach mit einer Hülle von Bleisulfat sich überzieht, welche ebenfalls noch den angesäuerten Jodkaliumkleister bläut, eine Wirkung, die nur von Spuren noch vorhandenen Bleisuperoxides herrühren kann. Diese That-

sache scheint mir zu beweisen, dass selbst bei Gegenwart freier Schwefelsäure das Blei auch durch das Wasserstoffsuperoxid erst zu PbO_2 oxidirt und dann durch weiteres HO_2 zu PbO reducirt werde, um mit SO_3 zu Sulfat sich zu verbinden, welches seiner Unlöslichkeit halber kleine Mengen von PbO_2 einzuhüllen und desshalb vor der reducirenden Einwirkung des noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxides zu schützen vermag.

Vergleicht man das Verhalten des Sauerstoffes zum Thallium mit demjenigen zum Blei, so kann man nicht umhin, zwischen beiden Metallen eine grosse Aehnlichkeit zu bemerken und ich hoffe bald zeigen zu können, dass jenes Element auch noch zu einer Reihe anderer Metalle in ganz ähnlichen Beziehungen stehe.

IV.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Nickel.

Der freie ozonisirte Sauerstoff wirkt zwar langsam oxidirend auf das metallische Nickel ein, bildet jedoch mit demselben unmittelbar Nickelsuperoxid, wie daraus erhellt, dass ein Stück dieses Metalles in stark ozonisirter Luft aufgehangen, allmählig mit einem schwarzen Ueberzug sich bedeckt, welcher mit HCl übergossen, unter Bildung von Chlornickel, Chlor entbindet, den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut, mit Wasserstoffsuperoxid eine lebhafte Sauerstoffgasentwickelung verursacht, indem es aus Schwarz sofort in Lichtgrün übergeht und mit SO_2, ebenfalls unter rascher Entfärbung, in Nickelsulfat übergeht.

In gleicher Weise verhält sich auch der in den Hypochloriten gebundene ozonisirte Sauerstoff zum Nickel,

welches in der wässrigen Lösung eines solchen Salzes rasch mit einer schwarzen Hülle von Superoxid sich überzieht. Wie das Metall selbst, wird auch dessen basisches Oxid durch den freien ozonisirten Sauerstoff in Ni_2O_3 übergeführt, wie schon daraus abzunehmen, dass feuchtes Nickeloxidulhydrat auf einen Streifen weissen Papieres aufgetragen, in stark ozonisirter Luft rasch schwarz wird, in welchem Zustand es alle Reactionen des Superoxides hervorbringt. Dass die gelösten Hypochlorite das Nickeloxidulhydrat zu Ni_2O_3 oxidiren, ist eine längst bekannte Thatsache.

Schon Thenard beobachtete, dass das Wasserstoffsuperoxid vom Nickel langsam zerlegt werde und nahm an, dass hierbei das Metall keine Oxidation erleide, worin er sich jedoch täuschte, wie diess nachstehende Angaben zeigen werden. Beim Einführen glänzender Nickelstücke (ich wendete bei meinen Versuchen Würfel von 4''' Seite mit polirten Flächen an) in Wasserstoffsuperoxid kommen nach einigen Minuten Sauerstoffbläschen an der Oberfläche des Metalles zum Vorschein, welche jedoch nur spärlich auftreten und nach längerer Zeit gänzlich aufhören zu erscheinen, auch wenn noch unzersetztes HO_2 vorhanden ist. Die Beschaffenheit der Oberfläche der gegen dieses Superoxid unthätig gewordenen Nickelwürfel scheint zwar kaum verändert zu sein, welcher Umstand wohl Thenard zu der erwähnten Annahme veranlasst hat; nichts desto weniger sind aber dieselben mit einer äusserst dünnen Hülle eines Oxides überzogen, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister noch deutlichst zu bläuen vermag; denn legt man die besagten Würfel in den erwähnten Kleister, so färben sie sich sofort blau, was beweist, dass das fragliche Oxid mehr Sauerstoff als das Nickeloxidul enthält.

Dass das Wasserstoffsuperoxid auch vom Nickeloxidulhydrat zersetzt werde, ist ebenfalls schon von Thenard

bemerkt worden und ebenso die Thatsache, dass letzteres hierbei sich lichter grün färbe, wesshalb der französische Chemiker vermuthete, dass besagtes Hydrat unter diesen Umständen eine chemische Veränderung erleide, d. h. einigen Sauerstoff aufnehme. Die Ergebnisse meiner darüber angestellten Versuche lassen die Vermuthung Thenard's als begründet erscheinen; denn behandelt man das apfelgrüne Hydrat hinreichend lange mit HO_2, so wird dasselbe nicht nur sofort viel blasser, als es ursprünglich gewesen, sondern büsst auch des Gänzlichen sein Vermögen ein, zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxid einzuwirken, obwohl es noch den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag, welche Reaction das reine Oxidul selbstverständlich nicht hervorbringen kann. Das fragliche Oxid enthält demnach mehr Sauerstoff, als das Nickeloxidul.

Wird feuchtes Nickelsuperoxid, wie es z. B. bei der Einwirkung gelöster Hypochlorite oder ozonisirter Luft auf das metallische Nickel sich bildet, mit Wasserstoffsuperoxid übergossen, so tritt in Folge der gegenseitigen Zersetzung beider Superoxide eine stürmische Entbindung von Sauerstoffgas ein und wird bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von HO_2 das schwarze Ni_2O_3 beinahe augenblicklich zu einem lichtgrünen Oxide reducirt, welches gegen HO_2 völlig gleichgültig sich verhält, aber auch noch den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen vermag, was beweist, dass es sauerstoffreicher als das Nickeloxidul ist und höchst wahrscheinlich macht, dass das fragliche Oxid das gleiche sei, welches bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf das Nickeloxidulhydrat gebildet wird, das Eine durch Verlust, das Andere durch Aufnahme von Sauerstoff.

Vom Nickel wird angenommen, dass es bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Sauerstoff nicht einmal bei Anwesenheit von Wasser oxidirt werde, eine An-

nahme, die ich für unbegründet halten muss. Bringt man Nickelwürfel von rein metallischer Oberfläche in gleichzeitige Berührung mit Wasser und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, so überziehen sie sich sehr langsam mit einer äusserst dünnen grünlichen Hülle, und übergiesst man so beschaffene Würfel mit etwas angesäuertem Jodkaliumkleister, so färbt sich deren Oberfläche sofort blau, woraus erhellt, dass das Metall von einem Oxid umhüllt ist, welches sich gerade so verhält, wie die Oxide, welche bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf Ni O und $Ni_2 O_3$ entstehen. Aus dieser Thatsache erhellt somit, dass entgegen der allgemeinen Annahme das Nickel unter den erwähnten Umständen oxidirt wird, wenn diess auch sehr langsam geschieht.

Rascher erfolgt die Bildung eines solchen Oxides bei Anwendung SO_3-haltigen, anstatt reinen Wassers, wie aus der Thatsache zu ersehen ist, dass dünner und schwach durch SO_3 angesäuerter Jodkaliumkleister mit Nickelwürfeln und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, in kurzer Zeit sich auf das Augenfälligste bläut; denn es lässt sich diese Reaction kaum anders als durch die Annahme erklären, dass unter den erwähnten Umständen ein Oxid gebildet werde, welches bei Anwesenheit einer Säure an das Kalium des Jodsalzes Sauerstoff abgibt und desshalb Jod in Freiheit setzt. Beifügen will ich noch, dass auch das feuchte Nickeloxidulhydrat, wenn mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, bald die Eigenschaft erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, was zu beweisen scheint, dass unter diesen Umständen kleine Mengen von $Ni_2 O_3$ gebildet werden.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass das Verhalten des Sauerstoffes zum Nickel demjenigen zum Blei sehr ähnlich ist, wesshalb ich auch geneigt sein muss, die am erstern Metalle stattfindenden Oxidationsvorgänge eben

so wie diejenigen zu deuten, welche sich auf das Blei beziehen. Ich nehme daher an, dass beim Zusammentreffen des Nickels oder seines basischen Oxides mit Wasserstoffsuperoxid das ⊕ dieser Verbindung in ⊖ übergeführt werde und desshalb beide Substanzen zu $Ni_2 O_3$ sich oxidiren. Da letzteres ein Ozonid ist, so wirkt es unmittelbar nach seiner Bildung auf das noch vorhandene antozonidische HO_2 zersetzend ein, wobei es selbst Sauerstoff verliert, ohne jedoch gänzlich zu Oxidul reducirt zu werden, wie ein ähnliches Verhalten auch das Bleisuperoxid gegen HO_2 zeigt.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Metalles und Wassers auf neutralen Sauerstoff findet Polarisation dieses Elementes statt, in Folge deren die Superoxide des Nickels und Wasserstoffes gebildet werden, welche aber in der vorhin erwähnten Weise gegenseitig sich wieder desoxidiren. Bei diesem Anlasse darf ich nicht unterlassen an die schon früher von mir ermittelte Thatsache zu erinnern, dass beim Schütteln von Nickelamalgam und Wasser mit gewöhnlichem Sauerstoffgas noch nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxid erhalten werden, was die unter den erwähnten Umständen erfolgende Polarisation des Sauerstoffes und somit auch die Oxidation des Nickels ausser Zweifel stellt.

Kaum wird es noch der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass ich weder dem Nickel noch seinem Oxidul als solchen die Fähigkeit zuschreibe, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren; sie bringen diese Wirkung nur mittelbar hervor, insofern sie mit HO_2 das ozonidische Nickelsuperoxid erzeugen, welches allein die in Rede stehende Zerlegung bewerkstelliget.

V.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Kobalt.

Ich will diese Mittheilung gleich mit der allgemeinen Angabe beginnen, dass der Sauerstoff zum Kobalt wie zum Nickel sich verhält. Freier ozonisirter Sauerstoff oxidirt das Metall unmittelbar zu Superoxid, was jedoch ebenfalls langsam geschieht. Ungleich rascher erfolgt diese Oxidation durch das in den Hypochloriten gebundene ⊖, wie daraus erhellt, dass ein in die wässrige Lösung eines solchen Salzes gelegtes Stück Kobaltes in kurzer Zeit mit einer schwarzen Hülle sich überzieht, welche nichts anderes als Co_2O_3 ist. Wie das metallische Kobalt, wird auch dessen Oxidulhydrat durch den freien ozonisirten Sauerstoff zu Superoxid oxidirt, durch Oxid-Oxidul hindurch gehend, wie daraus zu ersehen ist, dass das rosenrothe Hydrat erst gebräunt, dann schwarz wird, und längst bekannt ist, dass die gelösten Hypochlorite das gleiche Oxidul rasch in Superoxid überführen.

Das Wasserstoffsuperoxid wird durch das Kobalt um ein Merkliches lebhafter zersetzt, als durch das Nickel, und Thenard hielt dafür, dass jenes Metall hierbei nicht oxidirt werde, was ich ebenfalls in Abrede stellen muss; denn legt man ein glänzendes Stück Kobaltes in HO_2, so wird dasselbe nach einiger Zeit matt erscheinen und mit einer bräunlichen Hülle umgeben sein, welche gegen HO_2 gleichgültig sich verhält und den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen vermag.

Feuchtes Kobaltsuperoxid, wie es bei der Einwirkung der gelösten Hypochlorite auf metallisches Kobalt erhalten wird, mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxides übergossen, reducirt sich rasch zu einem braunen Oxide, welches ohne Wirkung auf HO_2 ist, aber ebenfalls den an-

gesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das Stärkste bläut. Auch das rothe Kobaltoxidulhydrat zerlegt das Wasserstoffsuperoxid unter ziemlich lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas, wobei es sehr rasch in ein gelbbraunes Oxid übergeführt wird, welches HO_2 unzersetzt lässt und den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag.

Wie vom Nickel wird auch vom Kobalt behauptet, dass es bei gewöhnlicher Temperatur vom gewöhnlichen Sauerstoff auch bei Anwesenheit von Wasser nicht im Mindesten oxidirt werde, welche Annahme ebenfalls irrig ist, wie daraus erhellt, dass das Metall, längere Zeit mit neutralem Sauerstoff und Wasser in Berührung gestanden, in angesäuertem Jodkaliumkleister sich tief bläut, welche Reaction beweist, dass das Kobalt von einem Oxid umhüllt ist, das unter Mitwirkung einer Säure Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden vermag. Feuchtes Kobaltoxidulhydrat, mit gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, erlangt sehr rasch das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, und bekannt ist, dass unter den erwähnten Umständen die rothe Farbe des Hydrates allmählig in eine gelbbraune übergeht. Es lässt sich wohl kaum daran zweifeln, dass trotz ihrer so verschiedenen Bildungsweise alle die erwähnten bräunlichen Oxide nichts anderes sind, als Verbindungen von CoO und Co_2O_3.

Dass ich mir die in voranstehender Mittheilung besprochenen Oxidations- und Desoxidationsvorgänge eben so erkläre, wie diejenigen, welche sich auf das Blei, Nickel und Thallium beziehen, brauche ich kaum ausdrücklich zu bemerken, wesshalb auch jede weitere Erörterung dieses Gegenstandes überflüssig wäre; daran muss ich aber noch erinnern, dass auch beim Schütteln des Kobaltamalgames mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxid gebildet, also O chemisch polarisirt wird.

VI.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Wismuth.

Wie zum Blei, Nickel u. s. w., so verhält sich der Sauerstoff auch zu dem Wismuth, mit dem Unterschied jedoch, dass er dasselbe ungleich langsamer als die vorhin erwähnten Metalle oxidirt. Blankes Wismuth muss längere Zeit der Einwirkung des freien ozonisirten Sauerstoffes ausgesetzt sein, bevor dessen Oberfläche deutlich gebräunt (durch BiO_5) erscheint, und beinahe eben so langsam wirken die Lösungen der Hypochlorite auf das Metall ein, unter welchen Umständen jedoch das Wismuthoxidhydrat etwas rascher oxidirt wird.

Wie schon Thenard beobachtet hat, wird das Wasserstoffsuperoxid vom Metall nur äusserst langsam unter Sauerstoffentbindung zerlegt, wobei es sich mit einer sehr dünnen bräunlichen Hülle bedeckt, welche gegen HO_2 wirkungslos ist und aus einem Oxide besteht, das den angesäuerten Jodkaliumkleister noch deutlich zu bläuen vermag. Auch wird HO_2 durch das Wismuthhydrat zersetzt unter merklicher Entbindung von Sauerstoffgas und Bildung eines gelblichen Oxides, welches keine zersetzende Wirkung auf HO_2 hervorbringt, jedoch den angesäuerten Jodkaliumkleister ebenfalls bläut.

Das Wismuthsuperoxid (Wismuthsäure) wirkt anfänglich ziemlich lebhaft zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxid ein, verliert aber nach und nach diese Wirksamkeit und lässt ein Oxid zurück, welches, wie das vorige, den angesäuerten Jodkaliumkleister tief und rasch bläut. Alle diese gegen HO_2 unthätigen, mehr oder minder gefärbten Oxide können als Verbindungen von BiO_3 mit BiO_5 betrachtet werden. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass das Wismuth in Berührung mit Wasser und gewöhn-

lichem Sauerstoff sehr langsam oxidirt und hierbei ebenfalls ein Oxid gebildet werde, gleichgültig gegen HO_2 und fähig, den angesäuerten Kleister zu bläuen.

VII.

Ueber einige neue höchst empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid.

Schon vor Jahren zeigte ich, dass zu den empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid die gelösten Eisenoxidulsalze und der Bleiessig in Verbindung mit dem Jodkaliumkleister gehören, welcher bei Anwesenheit kleiner Mengen dieser Salze durch Wasser, das nur ein Milliontel HO_2 enthält, noch auf das Deutlichste gebläut wird. Seither habe ich gefunden, dass die Hydrate der basischen Oxide des Nickels, Kobaltes, Wismuths und Bleies, nachdem sie einige Augenblicke mit solchem HO_2-haltigen Wasser in Berührung gestanden, das Vermögen zeigen, den angesäuerten Jodkaliumkleister noch augenfälligst zu bläuen. Wie aus den voranstehenden Mittheilungen erhellt, liegt der Grund dieser Reaction in der Eigenschaft der vorhin genannten Oxide, das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren, um mit diesem $\ominus$ Verbindungen zu bilden, welche unter der Mitwirkung einer Säure Sauerstoff an das Metall des Jodsalzes abgeben und dadurch Jod frei machen.

Um in bequemster Weise mit Hülfe der erwähnten Reagentien kleine Mengen HO_2 im Wasser nachzuweisen, verfahre ich so, dass ich einen oder zwei Tropfen der Lösung eines Nickel-, Kobalt-, Wismuth- oder Bleisalzes in die auf HO_2 zu prüfende Flüssigkeit einführe, dann zur Fällung der Salzbasis einige Tropfen Kalilösung zufüge, hierauf einigen verdünnten Jodkaliumkleister beimische und endlich Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure zusetze, unter welchen Umständen sofort eine augenfällige Bläuung

des Gemisches eintritt, wenn in demselben auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxid vorhanden sind. Schüttelt man z. B. 100 Gramme destillirten Wassers mit 200 Grammen amalgamirter Zinkspähne nur einige Sekunden lang mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so werden die genannten Reagentien in dem abfiltrirten Wasser das unter diesen Umständen in so kleiner Menge gebildete Wasserstoffsuperoxid doch noch auf das Deutlichste durch die eintretende Bläuung anzeigen.

Einige Angaben über den Wasserstoffschwefel.

Schon Thenard machte darauf aufmerksam, dass manche derjenigen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxid zersetzen, auch den Wasserstoffschwefel zu zerlegen vermögen, wie z. B. das Platin, die Kohle, die Superoxide des Mangans, Bleies u. s. w. Ich habe unlängst ebenfalls Versuche mit der besagten Schwefelverbindung angestellt in der Absicht, die Umstände genauer zu ermitteln, unter welchen dieselbe eine Zersetzung erleidet, und zu diesem Behufe ein Verfahren beobachtet, von dem ich glaube, dass es zweckmässiger gewesen sei und zu sicherern Ergebnissen geführt habe, als der von dem französischen Chemiker eingeschlagene Weg.

Nach meinen frühern Versuchen kommt dem Wasserstoffschwefel das Vermögen zu, die Indigotinctur zu entbläuen, welche Wirkung aber weder auf einer Reduction noch Zerstörung des Farbstoffes, sondern auf dem beruht, was ich Verhüllung des Indigos nennen möchte. Die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung bläut sich nemlich wieder von selbst, auch wenn sie von der Luft vollständigst abgeschlossen ist, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur des Gemisches. Der Grund dieser

freiwilligen Bläuung liegt einfach darin, dass der Wasserstoffschwefel von selbst in S und HS zerfällt, auch wenn er mit der Indigoblauschwefelsäure vergesellschaftet ist. Nach Massgabe dieser spontanen Zersetzung tritt daher auch die ursprünglich blaue Färbung der Indigolösung wieder auf, aus welchem Verhalten abzunehmen ist, dass jede Substanz, welche die entfärbte Indigotinctur augenblicklich zu bläuen vermag, auch die Fähigkeit besitzt, den Wasserstoffschwefel rasch zu zersetzen.

Derartige Vesuche lassen sich am bequemsten auf folgende Weise anstellen. In Wasser, durch Indigotinctur bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut und mit einiger Salzsäure versetzt, tröpfelt man unter Umrühren die Lösung eines mehrfach geschwefelten alkalischen Metalles ein, bis das Gemisch entbläut erscheint. Dasselbe filtrirt, liefert eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, welche jedoch bald anfängt sich zu trüben in Folge der Zersetzung des Wasserstoffschwefels, und hat man bei der Darstellung dieser Flüssigkeit nicht mehr Schwefelleberlösung angewendet, als eben zur vollständigen Entbläuung der Indigotinctur nöthig war, so hält auch die Bläuung der Flüssigkeit mit ihrer Trübung, welche selbstverständlich von ausgeschiedenem Schwefel herrührt, gleichen Schritt. Ist aber in der entfärbten Indigolösung ein Ueberschuss von Wasserstoffschwefel vorhanden, so trübt sich anfänglich die Flüssigkeit, ohne zugleich blau zu werden, und tritt selbstverständlich deren Bläuung um so später ein, je grösser jener Ueberschuss gewesen.

Nach diesen Angaben dürfte es kaum noch der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass es zweckdienlich sei, zur Anstellung der im Nachstehenden beschriebenen Versuche einer Flüssigkeit sich zu bedienen, die entweder nur einen sehr kleinen, oder noch besser gar keinen Ueberschuss von Wasserstoffschwefel enthält.

Das Ozon und diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne, z. B. die Superoxide des Mangans, Bleies u. s. w., die Uebermangan-, Chrom-, unterchlorichte und salpetrichte Säure und deren Salze, wie auch das Eisenoxid oder dessen Lösungen in Säuren, bläuen die Versuchsflüssigkeit augenblicklich, falls sie nicht im Ueberschuss angewendet werden. Eben so verhalten sich Chlor, Brom und Jod.

Sehr stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid wirkt nur sehr langsam bläuend auf unsere Flüssigkeit ein, fügt man aber einem solchen Gemisch nur wenige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so erfolgt unverweilt die augenfälligste Bläuung.

Platinmohr bläut die Versuchsflüssigkeit augenblicklich, verliert jedoch seine Wirksamkeit, nachdem er einmal diese Reaction hervorgebracht hat; durch Behandlung mit Kalilösung oder Salpetersäure in der Wärme erhält das Metall jedoch wieder sein ursprüngliches Vermögen. Wie das Platin verhält sich auch das Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium und Ruthenium.

Fein gepulverte Holzkohle verursacht sofort die Bläuung der Versuchsflüssigkeit, ohne, wie das Platin, ihre Wirksamkeit zu verlieren. Gelöste Phosphor- und Arsensäure, selbst im verdünnten Zustande, bläuen die entfärbte Indigotinctur stark und rasch, während die gleich verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure (frei von NO_4) nur sehr schwach bläuend einwirken und die Salzsäure gar nicht, wie diess übrigens schon die Bereitungsweise der Versuchsflüssigkeit zeigt, in welcher ein Ueberschuss von HCl vorhanden ist. Thenard gibt an, dass auch die Kieselsäure den Wasserstoffschwefel zerlege; nach meinen Versuchen bläut jedoch dieselbe nur dann die Versuchsflüssigkeit, wenn jene noch Spuren von Eisenoxid enthält; ist die Säure hievon gänzlich frei, so verhält sie sich völlig wirkungs-

los. Die Lösungen sämmtlicher alkalischer Oxide rufen die blaue Färbung der Versuchsflüssigkeit augenblicklich hervor und ebenso die Lösungen einer Anzahl von Metallsalzen, z. B. des Kupfer-, Mangan-, Nickelsulfates u. s. w.

Was die spontane Bläuung der entfärbten Indigolösung betrifft, so beruht sie erwähntermassen auf der freiwilligen Zersetzung des Wasserstoffschwefels, welche diese Verbindung gerade so leicht in ihrem (an Indigoblauschwefelsäure) gebundenen, als im freien Zustande erleidet. Während der gewöhnliche Sauerstoff so gut als gleichgültig gegen die Versuchsflüssigkeit sich verhält, wirkt dagegen wie der freie, so auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff rasch und kräftigst auf dieselbe ein, wie diess aus ihrer augenblicklichen Bläuung erhellt, welche das Ozon und die Ozonide verursachen, falls sie nicht im Ueberschuss angewendet werden, in welchem Falle der Indigo wieder zerstört wird. Die durch die genannten Materien bewerkstelligte Zersetzung des Wasserstoffschwefels, d. h. Bläuung der Versuchsflüssigkeit, beruht ohne Zweifel auf einer oxidirenden Wirkung, welche sie auf den einen oder andern Bestandtheil der Schwefelverbindung hervorbringen, wodurch diese zerstört und die Indigoblauschwefelsäure mit ihren ursprünglichen optischen Eigenschaften in Freiheit gesetzt wird. Dass in gleicher Weise auch das Chlor, Brom, Jod und das gelöste Eisenoxid wirken, ist mehr als nur wahrscheinlich. Was die rasche Bläuung der Versuchsflüssigkeit durch Wasserstoffsuperoxid unter Mitwirkung eines gelösten Eisenoxidulsalzes betrifft, so beruht sie auf der schon längst von mir ermittelten Thatsache, dass HO_2 bei Anwesenheit eines solchen Salzes gleich dem Ozon oder einem Ozonide wirkt, wie schon die einfache Thatsache beweist, dass höchst verdünntes HO_2, welches für sich allein den Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag, diess augenblicklich thut, wenn einem solchen Ge-

meng nur wenige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zugefügt werden.

Die Wirksamkeit der Platinmetalle leite ich aus ihrem Vermögen ab, den mit ihnen in Berührung stehenden gewöhnlichen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anzuregen oder zu ozonisiren, und in dem vorliegenden Falle zu bestimmen, mit dem H des Wasserstoffschwefels zu Wasser sich zu verbinden. In frühern Mittheilungen habe ich gezeigt, dass Platinschwamm mit HS in Berührung gebracht augenblicklich sein Vermögen einbüsse, das Knallgas zu entzünden, und ist nachgewiesen worden, dass dieser Verlust auf der Oxidation des Wasserstoffes von HS beruhe, in Folge deren Schwefel frei wird, welcher das Metall umhüllt Ein gleicher Vorgang findet nun höchst wahrscheinlich auch bei der Berührung der Platinmetalle mit unserer Versuchsflüssigkeit statt, bei welcher der an ihnen haftende und zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff dem Wasserstoffschwefel H entzieht und in Folge hievon Schwefel ausgeschieden wird, welcher, um die Metalle eine Hülle bildend, deren ozonisirende Wirkung auf O aufheben muss. Durch Behandlung mit Kalilösung u. s. w. wird der um sie gelagerte Schwefel entfernt und ihnen dadurch auch ihre ursprüngliche Wirksamkeit wieder gegeben.

Auf welche Weise die Phosphor- und Arsensäure die rasche Bläuung der entfärbten Indigolösung bewerkstelligen, weiss ich nicht anzugeben und es lässt sich hierüber einstweilen nicht viel mehr sagen, als dass sie den verhüllenden Einfluss aufheben, welchen der Wasserstoffschwefel auf die blaue Färbung der Indigolösung ausübt; denn eine plötzliche Zersetzung der genannten Schwefelverbindung kann wohl desshalb nicht stattfinden, weil die blau gewordene Flüssigkeit anfänglich noch klar, d. h. noch kein Schwefel ausgeschieden ist. Die in Rede stehende

rasche Bläuung beruht demnach nicht auf einer Zersetzung des Wasserstoffschwefels und könnte möglicher Weise davon herrühren, dass die Phosphorsäure u. s. w. eine vorübergehende Verbindung mit dem Wasserstoffschwefel eingienge und dadurch den Einfluss des letztern auf die Indigotinctur aufhöbe oder schwächte *).

Die alkalischen Oxide bläuen die Versuchsflüssigkeit einfach desshalb, weil sie mit dem Wasserstoffschwefel im Wasser und Schwefelmetalle sich umsetzen. Auf welche Weise aber die Kohle wirkt, wüsste ich nicht zu sagen; so viel ist gewiss, dass unter ihrem Einflusse der Wasserstoffschwefel in S und HS zerfällt.

Die oben angeführten Thatsachen scheinen mir nun zu der Annahme zu berechtigen, dass, wenn nicht in allen, doch in den meisten der erwähnten Fällen die Zerlegung des Wasserstoffschwefels durch gewöhnliche chemische Wirksamkeiten bewerkstelliget werde und die zwischen

---

*) Dass es chemische Verbindungen solcher Art gebe, dafür, glaube ich, liegen zahlreiche Beweise vor, und ich selbst habe unlängst mehr als eine Thatsache mitgetheilt, welche zu Gunsten dieser Annahme spricht. So z. B. verhüllen nach meinen Versuchen (siehe im letzten Hefte der Verhandlungen der naturf. Gesellschaft von Basel meinen Aufsatz: „Weitere Beiträge zur nähern Kenntniss des Jodes u. s. w.“) die Lösungen der Quecksilberoxidsalze die Färbung und den Geruch des wässerigen Jodes, Bromes und Chlores, wie sie auch Ersteres verhindern, den Stärkekleister zu bläuen, während die Haloidsalze des Chlores, Bromes und Jodes, wie auch die Wasserstoffsäuren derselben, diese Verhüllung wieder wegräumen. Die verdünnte Indigotinctur wird durch die gleichen Metallsalze grün gefärbt und mittelst der genannten Haloidsalze und Säuren wieder gebläut. Solche Veränderungen deuten auf die Bildung und Wiederzersetzung chemischer Verbindungen hin, welche uns dermalen noch gänzlich unbekannt sind und eben desshalb die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen.

den Zersetzungserscheinungen des Wasserstoffsuperoxides und Wasserstoffschwefels bestehende Aehnlichkeit eine nur scheinbare sei.

Ueber ein neues höchst empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxid und die salpetrichtsauren Salze.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass unter Mitwirkung eines Eisenoxidulsalzes der unangesäuerte Jodkaliumkleister ein so empfindliches Reagens auf HO_2 sei, dass dadurch noch verschwindend kleine Mengen dieses Superoxides mit Sicherheit sich erkennen lassen. Ein anderes Reagens auf HO_2, welches dem erwähnten an Empfindlichkeit wo nicht völlig gleich, doch sehr nahe kommt, und in manchen Fällen angewendet werden kann, wo gewisser Umstände halber der Jodkaliumkleister nicht einmal zu gebrauchen wäre, ist die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur, von der in der voranstehenden Mittheilung die Rede gewesen.

Hat man zur Bereitung dieses Reagens nicht mehr gelöste Schwefelleber angewendet, als genau zur völligen Entbläuung der Indigotinctur erforderlich ist, so wird diese farblose Flüssigkeit durch Wasser, welches nur Spuren von HO_2 enthält, noch deutlich und augenblicklich gebläut werden, so bald man dem Gemisch einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zufügt, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die unter diesen Umständen anfänglich eingetretene Bläuung wieder verschwindet, falls das Wasser mehr HO_2 enthält, als zur Zersetzung des in der entfärbten Indigolösung enthaltenen Wasserstoffschwefels nöthig ist, und zwar um so rascher, je grösser jener Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxid sein sollte. Wie empfindlich unser Reagens auf HO_2 sei, mögen nachstehende Angaben zeigen.

Bekanntlich entstehen nach meinen Versuchen beim Schütteln einer Anzahl leicht oxidirbarer Metalle mit Wasser und gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides, unter welchen das Zink sich ganz besonders auszeichnet. Schüttelt man 50 Gramme amalgamirter Zinkspähne mit etwa ihrem doppelten Gewichte destillirten Wassers in einem etwas geräumigen und lufthaltigen Gefässe nur wenige Sekunden lebhaft zusammen, so wird das Wasser schon so viel HO_2 enthalten, um den nicht angesäuerten Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung deutlichst und augenblicklich zu bläuen; das gleiche Wasser vermag aber auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur unter Mitwirkung der genannten Eisensalzlösung rasch und noch augenfälligst blau zu färben. Aus diesen Angaben ersieht man, dass zur Ermittelung kleinster Mengen von HO_2 die besagte Indigolösung eben so gut als der Jodkaliumkleister dienen kann, und wie in einer der nachstehenden Mittheilungen gezeigt werden wird, lassen sich durch dieses Reagens eben so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxides in Flüssigkeiten nachweisen, die Substanzen enthalten, welche die Bläuung des Jodkaliumkleisters verhindern, wesshalb in solchen Fällen derselbe nicht als Reagens zu gebrauchen ist.

Das empfindlichste mir bekannte Reagens auf die Nitrite ist der mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Jodkaliumkleister, welchen schon äusserst kleine Mengen irgend eines jener Salze auf das Tiefste zu bläuen vermögen. Von gleicher Empfindlichkeit für die Nitrite ist die durch Wasserstoffschwefel (ohne Ueberschuss) entfärbte Indigotinctur, welche beim Vermischen mit Wasser, welches verschwindend kleine Mengen eines salpetrichtsauren Salzes enthält, noch deutlichst und augenblicklich gebläut wird. Da es bisweilen geschieht, dass einer schwach ni-

trithaltigen Flüssigkeit noch anderweitige Materien beigemengt sind, welche die Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters verhindern, nicht aber diejenige der entfärbten Indigotinctur, so ist in einem solchen Falle die Anwesenheit sehr kleiner Mengen eines salpetrichtsauren Salzes nur durch das letzterwähnte Reagens zu erkennen, wie aus den Angaben einer spätern Mittheilung erhellen wird.

Ein Beitrag zur genauern Kenntniss des menschlichen Harnes.

Wie noch Nichts vollkommen gekannt ist, so auch nicht der vieluntersuchte Harn, an dem ich unlängst bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Verbreitung katalytisch wirksamer Materien in thierischen Flüssigkeiten eine Reihe von Thatsachen ermittelte, welche mir neu und der Beachtung sowohl der Chemiker als Physiologen nicht ganz unwerth zu sein scheinen.

Herr Pettenkofer hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass frischer Harn in einem auffallenden Grade das Vermögen besitze, die wässrige Jodstärke zu entbläuen, ohne dass meines Wissens der ausgezeichnete Münchner Gelehrte die Ursache dieser Wirkung näher angegeben hätte. Meine über den gleichen Gegenstand angestellten Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Ein Raumtheil frisch gelassenen, noch deutlich sauer reagirenden und stark honiggelb gefärbten Harnes mit vier Raumtheilen stark rothbraunen Jodwassers versetzt, lieferte ein Gemisch, das nach wenigen Minuten den Stärkekleister nicht im Mindesten mehr zu bläuen vermochte und nur noch schwach gelblich gefärbt war; demselben konnten jedoch im Laufe einiger Tage noch weitere 10 Raumtheile der be-

sagten Jodlösung zugefügt werden, ohne dass das Gemisch den Kleister gebläut hätte und kaum ist nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass unter Mitwirkung der Wärme diese Jodbindung und die damit verbundene Entfärbung des Harnes ungleich rascher als bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte. Nicht unerwähnt darf aber die Thatsache bleiben, dass ein z. B. aus vier Raumtheilen Jodwassers und einem Raumtheil Harnes bestehendes Gemisch, welches für sich allein den Kleister nicht mehr bläut, diess bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch augenfälligst thut, auf welche Reaction ich weiter unten wieder zurückkommen werde.

Mittelst Thierkohle völlig entfärbter Harn vermag zwar auch noch Jod zu binden, aber merklich weniger als der nicht entfärbte, und bei einem Versuche fand ich, dass die Menge des durch entfärbten Harn gebundenen Jodes nur zwei Drittel von derjenigen betrug, welche der gleiche aber nicht entfärbte Harn zu binden vermochte, wobei es kaum nöthig ist zu bemerken, dass durch Chlor oder Brom dieses gebundene Jod wieder frei werde. Selbstverständlich wird die besagte Jodbindung durch oxidirbare im Harn enthaltene Materien bewerkstelliget, und aus der Thatsache, dass der Farbstoff dieser Flüssigkeit durch das Jod zerstört wird und der entfärbte Harn weniger Jod als der gefärbte bindet, geht hervor, dass das Harnpigment eine der oxidirbaren Materien sei, welche an dieser Jodbindung Theil nehmen. Da das Jodwasser oder die wässrige Jodstärke durch die Harnsäure und deren Salze entfärbt wird, und bekannt ist, dass auf diese Substanzen bei Anwesenheit von Wasser die Salzbildner zersetzend einwirken und die besagte Säure, wie auch einige ihrer alkalischen Salze nie fehlende Bestandtheile des Harnes ausmachen, so ist nicht daran zu zweifeln, dass das Vermögen dieser Flüssigkeit, Jod zu binden, also das Jodwasser oder die Jodstärke zu entfärben, hauptsächlich auf ihrem Gehalt an

Harnsäure und deren Salze beruhe. Was die letztern, namentlich das saure harnsaure Kali, Natron und Ammoniak betrifft, so wirken sie nach meinen Beobachtungen noch rascher, als die reine Harnsäure, entfärbend auf das Jodwasser u. s. w. ein, wobei noch zu bemerken ist, dass die hierdurch erhaltene und den Kleister nicht mehr bläuende Flüssigkeit beim Zufügen verdünnter Schwefelsäure denselben augenblicklich und noch merklich stark bläut, welche Reaction nach meinem Dafürhalten von kleinen Mengen eines unter diesen Umständen gebildeten jodsauren Salzes (Kali-, Natronjodates u. s. w.) herrührt. Während nemlich ein Theil Jodes auf die Harnsäure einwirkt, setzt sich ein anderer Theil dieses Salzbildners mit der alkalischen Basis des harnsauren Salzes in Jodmetall und Jodat um, und fügt man dem gelösten Gemisch verdünnte Schwefelsäure zu, so wird die hierdurch frei gewordene Jodsäure mit der vorhandenen Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasser sich umsetzen. Da nun der Harn ausser freier Harnsäure auch noch alkalische harnsaure Salze enthält, so erklärt sich hieraus die oben erwähnte Thatsache, dass ein Gemisch frischen Harnes und Jodwassers, welches für sich allein den Kleister nicht mehr bläut, diess bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure thut.

Nach diesen Angaben versteht es sich nun von selbst, dass wie der Harn so auch die harnsäurehaltigen Sedimente dieser Flüssigkeit auf das Jodwasser oder die wässrige Jodstärke entfärbend einwirken, und kaum wird noch die Angabe nöthig sein, dass der Harnstoff auf die beiden Letztern ohne alle Wirkung ist. — Noch verdient hier die Thatsache der Erwähnung, dass die Anwesenheit kleiner Mengen einer kräftigen Säure die Wirksamkeit des Jodes gegenüber den oxidirbaren Harnbestandtheilen merklich stark abschwächt, wie daraus erhellt, dass mit Schwefel- oder Salzsäure versetzter Harn das in Wasser gelöste Jod un-

gleich langsamer bindet, als diess der gleiche aber unangesäuerte Harn thut. 100 Gramme frischen Harnes, denen nur fünf Tropfen Vitriolöles zugefügt worden, mit der gleichen Menge Jodwassers versetzt, liefert ein Gemisch, das bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Minuten stehen muss, bevor es aufhört den Stärkekleister zu bläuen, wogegen die gleiche Menge des unangesäuerten Harnes 400 Gramme Jodwassers beinahe augenblicklich der Fähigkeit beraubt, den Kleister zu färben. Ohne Zweifel hängt dieses Verhalten mit der von mir unlängst veröffentlichten Thatsache zusammen, dass schwefel- oder salzsäurehaltiges Jodwasser die Indigotinctur höchst langsam zerstöre, die säurefreie Jodlösung dagegen die abgestumpfte Indigotinctur ziemlich rasch entbläue.

Bekanntlich zerstört das Ozon alle organischen Farbstoffe, wie dasselbe auch nach den Versuchen von Gorup oxidirend auf die Harnsäure einwirkt, wesshalb es nicht auffallen kann, dass der Harn Ozon aufnimmt und dadurch sowohl entfärbt, als noch anderweitig verändert wird. Hat man Harn hinreichend lang mit Ozon behandelt, d. h. so lange, bis er letzteres nicht mehr merklich zerstört, so hat derselbe auch das Vermögen verloren, die wässrige Jodstärke zu entbläuen, und schüttelt man solchen Harn mit amalgamirten Zinkspähnen einige Zeit zusammen, oder lässt man Metall und Flüssigkeit mehrere Tage mit einander in Berührung stehen, so wird der abfiltrirte Harn den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief bläuen. Solcher Harn, der selbstverständlich vollkommen farblos ist, mit ein wenig Pyrogallussäure versetzt, bräunt sich bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure sofort auf das Augenfälligste, und hängt man in einem verschlossenen Gefässe über diesem Gemisch einen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapieres oder ein durch Indigolösung mässig stark gefärbtes Papierstück auf, so wird Jener bald tief gebläut

und Letzteres nach einiger Zeit vollkommen gebleicht erscheinen. Diese Reactionen rühren von einem Nitritgehalte des Harnes her und beruhen zunächst auf NO_2, welches sich nach meinen Erfahrungen bei Anwesenheit von Brenzgallussäure und SO_3 selbst aus äusserst verdünnten Lösungen salpetrichtsaurer Salze entbindet, mit dem in der atmosphärischen Luft des Gefässes vorhandenen O Untersalpetersäure bildend, von welcher bekanntlich schon kleinste Mengen das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und durch Indigolösung gefärbtes Papier zu bleichen vermögen (man sehe in Fresenius' Zeitschrift meine Angaben über die empfindlichsten Reagentien auf die Nitrite). Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass der in Rede stehende Harn auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur augenblicklich zu bläuen vermöge, so dass also über die Nitrithaltigkeit desselben kein Schatten von Zweifel walten kann.

Es fragt sich nun, wie dieses salpetrichtsaure Salz entsanden sei. Nimmt man an, dass in dem frischen Harn kleine Mengen eines Nitrates enthalten seien, so ist es leicht, über die Bildung des fraglichen Nitrites sich Rechenschaft zu geben. Bekanntlich haben meine Versuche dargethan, dass das Zink, mit gelösten Nitraten in Berührung gesetzt, diese Salze zu Nitriten reducire; ist nun meiner Annahme gemäss ein salpetersaures Salz im Harne vorhanden, so muss dasselbe durch das Metall ebenfalls in Nitrit verwandelt werden. Woher aber das Nitrat im frischen Harne? Nach meinen Untersuchungen enthält alles Quell-, Fluss-, Seewasser u. s. w., wie auch viele als Speise dienenden Pflanzen: Kohl, Spinat, Salat u. s. w., kleine Mengen salpetersaurer Salze, welcher Umstand die ausnahmslose Nitrathaltigkeit des Harnes leicht begreiflich macht. Ob aber alles in dieser Flüssigkeit vorkommende Nitrat von Speise und Trank herrühre, dürfte schwer zu

entscheiden sein, da möglicher-, wenn auch sehr unwahrscheinlicher Weise ein Theil dieses Salzes innerhalb des Organismus sich gebildet haben könnte.

Bekanntermaassen erleidet der bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Harn mannigfaltige Veränderungen, deren Inbegriff man die Harngährung zu nennen pflegt und von welchen stofflichen Wandelungen ich allen Grund habe anzunehmen, dass sie bei weitem noch nicht alle gekannt, geschweige verstanden seien. Meine über diesen so interessanten Gegenstand gemachten Beobachtungen und angestellten Versuche haben zur Ermittelung folgender Thatsachen geführt.

Vier bis sechs Tage lang bei 6—10° sich selbst überlassener Harn, gleichgültig ob offen an der Luft stehend oder von ihr abgeschlossen, zeigt die Eigenschaft, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen. Nach acht- bis zwölftägigem weiterm Stehen bringt er diese Reaction in noch viel stärkerm Grade hervor, um jedoch dieses Vermögen nach und nach wieder gänzlich zu verlieren. Bei etwas höherer Temperatur, z. B. bei 16 bis 20°, finden diese Veränderungen ungleich rascher statt, so dass bisweilen schon nach acht- bis zwölfstündigem Stehen der Harn den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass Harn, von dem gleichen Individuum zu verschiedenen Zeiten gelassen, unter sonst völlig gleichen Umständen verschieden lang stehen muss, bevor er die besagte Reaction hervorzubringen vermag. Ich habe z. B. den Fall beobachtet, dass Harn, um 10 Uhr Vormittags gelassen, schon nach 12 Stunden den Jodkaliumkleister deutlichst bläute, während zwei Stunden später von der gleichen Person gelassener Harn drei volle Tage stehen musste, ehe er diese Wirkung zu verursachen vermochte, obgleich beide

Harnportionen neben einander in dem gleichen Zimmer standen.

Ist der Harn in dasjenige Stadium seiner freiwilligen Zersetzung getreten, in welchem er den angesäuerten Jodkaliumkleister am Tiefsten bläut, so vermag er auch, wenn mit ein wenig Pyrogallus- und verdünnter Schwefelsäure vermischt, einen (in einem Gefäss) über ihm aufgehangenen feuchten Streifen Jodkaliumpapieres rasch auf das Tiefste zu bläuen, wie auch ein mit Indigotinctur mässig stark gefärbtes Papierstück in nicht gar langer Zeit vollständigst zu bleichen. Dass solcher Harn auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung sofort zu bläuen vermag, bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung. Selbstverständlich rühren diese Reactionen ebenfalls wieder von einem Gehalte des Harnes an Nitrit her, von welchem Salze obigen Angaben gemäss anzunehmen ist, dass es aus einem schon im frischen Harne vorhandenen Nitrate entstanden sei.

Meine frühern Versuche haben dargethan, dass alle in Wasser gelösten salpetersauren Salze, diejenigen mit alkalischen Basen nicht ausgenommen, nicht nur durch Wasserstoff, Zink, Kadmium u. s. w., sondern auch durch sehr verschiedenartige organische Substanzen: Stärke, Eiweiss, Leim u. s. w., allmählig erst zu Nitriten reducirt und diese Salze (am leichtesten und vollständigsten das salpetrichtsaure Ammoniak) bei noch längerer Einwirkung der genannten reducirenden Materien des Gänzlichen zerstört werden. Man könnte desshalb geneigt sein zu vermuthen, dass die schon im frischen Harne enthaltenen reducirenden Substanzen, z. B. die Harnsäure und deren Salze, auf das in dieser Flüssigkeit vorhandene Nitrat in der Weise einwirkten, dass sie es erst in Nitrit verwandelten, später aber auch noch der Säure dieses Salzes den Sauerstoff entzögen. Wie man sieht, würde durch eine solche An-

nahme die Thatsache erklärlich, dass der sich selbst überlassene Harn erst die Fähigkeit erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur zu bläuen, später aber diese Eigenschaft wieder verliert. Zu Gunsten einer solchen Erklärung liesse sich auch noch die Thatsache anführen, dass gelöstes Ammoniaknitrat u. s. w., mit Harnsäure oder deren Salze einige Zeit in Berührung gesetzt, nitrithaltig wird.

Es liegen jedoch einige Thatsachen vor, welche der Vermuthung Raum geben, dass der Hergang der Sache nicht ganz so einfach sei und zu der besprochenen Nitritbildung andere als die erwähnten Umstände das Wesentlichste beitragen. Bevor ich aber diese thatsächlichen Gründe näher angebe, muss ich noch bemerken, dass der Harn, nachdem er schon so nitrithaltig geworden ist, um den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläuen zu können, doch noch in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, das Jodwasser oder die Jodstärke zu entfärben, Eigenschaften, welche sich gegenseitig auszuschliessen scheinen, die aber beweisen, dass in einem solchen Harn neben einer oxidirenden Materie (Nitrit) auch noch reducirende oder jodbindende Substanzen enthalten seien. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich einfach durch die oben erwähnte Thatsache auf, dass die Gegenwart einer kräftigen Säure die Einwirkung des Jodes auf die Harnsäure oder deren Salze stark hemmt, wesshalb in dem vorliegenden Falle das Jod schneller ausgeschieden, als durch die Harnsäure und die harnsauren Salze des Urins wieder gebunden wird, welcher Umstand, wie man leicht einsieht, die Bläuung des Stärkekleisters möglich macht.

Meinen Beobachtungen gemäss, und ich darf wohl sagen, über diesen Gegenstand Hunderte gemacht zu haben, zeigt der Harn, so lange er noch völlig klar ist, niemals die Nitritreactionen; fängt er aber an, sich deutlich zu

trüben, so hat er auch das Vermögen erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur zu bläuen, und ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass der Harn schon auf letzteres Reagens deutlich bläuend einwirkt, wenn er das erstere noch ungefärbt lässt, wovon der Grund darin liegt, dass obigen Angaben gemäss auch selbst bei Anwesenheit von Schwefelsäure die im Harn enthaltene Harnsäure und deren Salze doch immer noch, wenn auch langsam, bindend auf freies Jod einwirken. Tritt nun der Fall ein, dass nur sehr geringe Mengen Nitrites im Harne vorhanden sind, so werden unter der Mitwirkung von SO_3 u. s. w. auch nur entsprechend kleine Mengen Jodes aus dem Jodkalium des Kleisters entbunden werden, welche im Augenblick ihres Freiwerdens sofort wieder in den gebundenen Zustand treten und desshalb den Kleister nicht bläuen können. Was die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung betrifft, so bläut sie sich ganz leicht, ob neben einem Nitrit auch noch Harnsäure u. s. w. vorhanden ist oder nicht, wesshalb sie in gegebenen Fällen ein noch viel empfindlicheres Reagens ist, als selbst der Jodkaliumkleister.

Bald nachdem die Trübung des Harnes und die ihr auf dem Fusse folgende Nitritbildung eingetreten ist, kommen, falls die Flüssigkeit an der offenen Luft steht, auf deren Oberfläche kleine Pünktchen zum Vorschein, welche allmählig zu kreisrunden, grünlich aussehenden Scheiben anwachsend, nach einigen Wochen den Urin völlig bedecken. Bringt man solche nitritlose Harnpilze zu frisch gelassenem Harne, so wird derselbe viel früher die Nitritreaction zeigen, als diess Portionen des gleichen Harnes thun, welche man für sich allein unter sonst gleichen Umständen sich selbst überlässt. Mittelst der durch Wasserstoffschwefel entfärbten Indigotinctur fand ich, dass frischer Harn, nachdem er kaum eine Stunde lang mit Harnpilz in Berührung

gestanden hatte, bereits deutliche Spuren eines Nitrites enthielt, während derselbe Harn erst nach mehrtägigem Stehen den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermochte. Unter dem Einflusse besagter Pilże wird auch das im Harn entstandene Nitrit ziemlich rasch zerstört, wie aus folgender Angabe erhellt. Wird verhältnissmässig wenig frischer Harn mit viel Pilzmaterie bei 16 — 20° in Berührung gesetzt, so zeigt derselbe schon nach 36 bis 48 Stunden die Nitritreaction nicht mehr, während der sich selbst überlassene Harn ungleich längere Zeit stehen muss, bis er völlig nitritlos geworden ist. Was die schleimige Materie betrifft, durch welche die freiwillige Trübung sowohl des abgeschlossenen als offen an der Luft stehenden Harnes verursacht wird, so erweist sie sich unter dem Microscop der Hauptmasse nach als eine organisirte Materie, d. h. als fadiger Pilz, häufig gemengt mit Pilzsporen und einigen Krystallen. Wie den auf der Oberfläche des Harnes sich bildenden Pilzen, kommt auch der besagten organisirten Materie in einem sehr merklichen Grade das Vermögen zu, das Wasserstoffsuperoxid nach Art des Platins zu katalysiren, und eben so finde ich, dass sie, dem frischen Harne beigemengt, die Bildung von Nitrit ebenfalls namhaft beschleuniget. Da meinen frühern Versuchen gemäss die erwähnte katalytische Wirksamkeit allen den uns bekannten Fermenten zukommt, so kann man sagen, dass die in und auf dem Harne entstehenden Pilze hefenartige Substanzen seien.

Man kann nun fragen, wie diese Organismen die Erzeugung und Zerstörung eines Nitrites im Harne zu bewerkstelligen vermögen. Es könnte diess auf zweierlei Art geschehen: entweder in Folge des Vorganges der Bildung besagter Organismen selbst, oder aber durch eine reducirende Wirkung, welche das stoffliche Material der schon gebildeten Pilze auf das im Harn enthaltene Nitrat her-

vorbrächte. Da gegenwärtig viel die Rede ist von chemischen Wirkungen, deren nächste Ursache man in Bildungsvorgängen thierischer oder pflanzlicher Organismen sucht, und namentlich manche Gährungserscheinungen von einer solchen Ursache abgeleitet werden, so kann ich nicht umhin, bei diesem Anlasse die Bemerkung zu machen, dass mir die Richtigkeit dieser Annahme noch höchst zweifelhaft erscheint, wenn auch nicht in Abrede zu stellen sein dürfte, dass mit manchen Zersetzungsvorgängen der erwähnten Art immer auch die Bildung gewisser Organismen zusammen gehe. Hieraus aber zu schliessen, dass die eine Erscheinung auch die unmittelbare Ursache der andern sei, möchte doch eine allzu gewagte Folgerung sein; denn gar wohl lässt sich die Möglichkeit denken, dass die einem Organisationsvorgange zugeschriebenen Wirkungen von der chemischen Beschaffenheit des stofflichen Materiales thierischer oder pflanzlicher Gebilde hervorgebracht würden und des Gänzlichen unabhängig wären von den physiologischen Vorgängen, welche bei der Bildung solcher Organismen stattfinden.

Auf den ersten Anblick möchte man vielleicht zu der Annahme geneigt sein, dass auch die Bildung der besagten Harnpilze als solche es sei, welche die Erzeugung und Zerstörung des Nitrites im Harne zur unmittelbaren Folge habe und dieselben somit die Wirkung eines organischen Bildungsvorganges wären. Es liegen jedoch Thatsachen vor, die der Ansicht günstig sind, gemäss welcher die fragliche Nitritbildung und Zerstörung mit physiologischen Vorgängen unmittelbar nichts zu thun hätten, d. h. als gewöhnliche chemische Wirkungen zu betrachten wären. Lässt man nemlich verhältnissmässig kleine Mengen einer verdünnten Lösung chemisch reinen Ammoniaknitrates mit Harnpilzen nur etwa fünf oder sechs Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen, so wird die Flüssigkeit bereits

in deutlichster Weise die Nitritreactionen zeigen: Bläuung der durch Wasserstoffschwefel entfärbten Indigotinctur oder des angesäuerten Jodkaliumkleisters, und ich will beifügen, dass unter den gleichen Umständen auch die übrigen gelösten Nitrate mit alkalischer Basis, z. B. Kalisalpeter, nitrithaltig werden. Es kann wohl kein Zweifel darüber walten, dass in dem vorliegenden Falle das salpetrichtsaure Salz aus dem vorhandenen Nitrate dadurch entstehe, dass einem Aequivalente desselben zwei Aeq. Sauerstoffes entzogen werden, was nur durch die oxidirbare Materie des Harnpilzes u. s. w. bewerkstelliget werden kann. Auch ist offenbar, dass unter den erwähnten Umständen nicht nur nicht von einer Pilzbildung die Rede sein kann, sondern Pilzmaterie nothwendig zerstört werden muss. Wie schon erwähnt, vermögen nach meinen frühern Versuchen sehr verschiedene organische Materien mehr oder minder rasch auf die Nitrate reducirend einzuwirken, wesshalb es nicht auffallen kann, dass auch der Substanz der Harnpilze u. s. w. dieses Vermögen zukommt; warum dieselbe aber gegenüber den Nitraten kräftiger reducirend einwirkt, als diess viele andere und namentlich die im frischen Harn enthaltenen organischen Materien thun, wüsste ich eben so wenig zu sagen, als es mir möglich ist anzugeben, wesshalb das Zink sich leichter oxidirt, als das Gold.

Da ich annehme, dass im frischen Harn ein Nitrat enthalten sei, so muss ich auch geneigt sein, dem reducirenden Vermögen der besagten Pilzmaterie die Umwandelung dieses Salzes in Nitrit und die Zerstörung des letztern vorzugsweise zuzuschreiben, an welchen Wirkungen jedoch auch noch andere im frischen Harn schon vorhandene organische Materien, wie z. B. die harnsauren Salze, einigen Theil haben könnten, eine Möglichkeit, die aus der bereits erwähnten Thatsache erhellt, dass gelöstes Ammoniaknitrat,

nachdem es einige Zeit mit harnsaurem Ammoniak zusammengestanden, als nitrithaltig sich erweist.

Ob aber alles im Harne zum Vorschein kommende Nitrit aus dem ursprünglich in dieser Flüssigkeit enthaltenen Nitrate hervorgehe, ist eine Frage, welche ich weder im bejahenden, noch verneinenden Sinne zu beantworten wage; denn so lange wir die zahlreichen und allem Anschein nach höchst verwickelten Vorgänge, die bei der sogenannten Harngährung stattfinden, noch so unvollkommen kennen, als es dermalen der Fall ist, lässt sich darüber nichts mit Sicherheit sagen und daher auch die Möglichkeit denken, dass im Harne noch auf eine weitere als die von mir angenommene Weise Nitrit gebildet werde, was ich jedoch nicht für sehr wahrscheinlich halte.

Ehe ich zur Besprechung anderer den Harn betreffenden Gegenstände übergehe, muss noch einiger Thatsachen Erwähnung geschehen, welche auf die spontane Nitritbildung dieser Flüssigkeit Bezug haben und nicht ohne theoretische Bedeutung sein dürften. Meine oft und immer mit dem gleichen Erfolge wiederholten Versuche haben dargethan, dass in frisch gelassenem Harn, den man nur wenige Minuten hatte aufsieden lassen, die spontane Nitritbildung ungleich später eintritt, als im Harne, der nicht erhitzt worden. Wenn z. B. vom gleichen Harn eine Portion ohne vorausgegangene Erhitzung schon nach zwölfstündigem Stehen in einem erwärmten Zimmer die Nitritreactionen auf das Deutlichste zeigte, vermochte unter sonst gleichen Umständen eine andere vorher bis zum Sieden erhitzte Portion erst nach fünf oder sechs Tagen den Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. Erwähnenswerth dürfte hierbei noch der Umstand sein, dass durch eine solche kurze Erhitzung die gelbe Färbung des Harnes etwas tiefer wird, als sie es ursprünglich war, was beweist, dass irgend ein Harnbestandtheil eine chemische Veränderung in der Siedhitze

erleide. Einen ähnlichen Einfluss übt das Wasserstoffsuperoxid auf den Harn aus, dessen freiwillige Trübung und Nitritbildung schon durch verhältnissmässig kleine Mengen beigemischten HO_2 namhaft verlangsamt wird, wie aus der Thatsache erhellt, dass Harn, dem nur 1 % Wasserstoffsuperoxides beigefügt worden, volle zehn Tage in der Zimmerwärme stehen musste, bevor er anfieng, sich zu trüben und die Nitritreactionen zu zeigen, während eine Portion des gleichen Harnes ohne HO_2 schon nach 15 Stunden trüb und nitrithaltig wurde. Ich will hier noch beifügen, dass auch die Trübung des HO_2-haltig gemachten Harnes von einer pilzartigen Materie herrührt, wie die Untersuchung derselben unter dem Microscop gezeigt hat, woraus erhellt, dass wie bei dem gewöhnlichen, so auch dem mit Wasserstoffsuperoxid vermischten Harne die Pilzbildung mit derjenigen eines Nitrites in engem Zusammenhange stehe, d. h. die Umstände, welche auf die Entwickelung der Organismen im Harne hemmend einwirken, auch die Erzeugung des erwähnten Salzes in der gleichen Flüssigkeit verlangsamen. Auf welche Weise das Wasserstoffsuperoxid oder die Erhitzung des Harnes die Pilzbildung verzögere, weiss ich für jetzt noch nicht zu sagen; doch kann ich jetzt schon bemerken, dass der Harn und das genannte Superoxid in einer merkwürdigen Beziehung zu einander stehen, wie eine nachstehende Mittheilung diess umständlich zeigen wird.

Noch habe ich einige den Harn betreffende Thatsachen zu besprechen, welche mir der Beachtung des Chemikers nicht ganz unwerth zu sein scheinen und sich auf das Verhalten dieser Flüssigkeit gegen amalgamirte Zinkspähne und den atmosphärischen Sauerstoff beziehen.

Bekanntlich entsteht beim Schütteln der besagten Metallspähne mit reinem Wasser und atmosphärischer Luft rasch und in noch nachweisbaren Mengen Wasserstoffsuperoxid unter gleichzeitiger Bildung von Zinkoxid. Da ich

nun annehme, dass unter diesen Umständen O in $\oplus$ und $\ominus$ gleichsam sich spalte, ersteres mit dem Wasser zu $HO + \oplus$ sich verbinde, und $\ominus$ das Zink oxidire, so musste ich es für möglich halten, dass dieses $\ominus$ zwischen dem Metall und den etwa gleichzeitig vorhandenen oxidirbaren Materien sich theilen, d. h. die letztern zugleich mit dem Zink oxidirt werden, in ähnlicher Weise, wie diess geschieht, wenn man durch Indigotinctur gefärbtes Wasser mit fein zertheiltem oder geschmolzenem Phosphor und atmosphärischer Luft zusammen schüttelt, unter welchen Umständen durch das hierbei auftretende Ozon nicht nur der Phosphor, sondern auch das gelöste Indigoblau zu Isatin oxidirt, also entbläut wird, unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxid. Ich hielt es daher für möglich, dass beim Schütteln der genannten Metallspähne mit atmosphärischem Sauerstoff und Harn Oxidationswirkungen auf den einen oder andern organischen Bestandtheil dieser Flüssigkeit hervorgebracht und dadurch in ihr chemische Veränderungen veranlasst werden.

Frischer honiggelber Harn mit etwa dem doppelten Gewicht amalgamirter Zinkspähne und atmosphärischer Luft zusammen geschüttelt, entfärbte sich nach und nach, und hatte man diese Operation längere Zeit fortgesetzt, so vermochte der vom gebildeten Zinkoxid abfiltrirte Harn nicht mehr so viel Jodwasser zu entfärben, als diess der gleiche Harn in seinem natürlichen Zustande thut. Bei einem Versuche betrug die Menge des Jodes, welche durch den mit Zinkspähnen geschüttelten Harn gebunden wurde, nur noch zwei Drittel von derjenigen Quantität, die der gleiche aber unveränderte Harn zum Verschwinden brachte, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen ein Theil der in der thierischen Flüssigkeit enthaltenen jodbindenden Substanzen durch Oxidation zerstört wurde. Ob durch eine derartige und hinreichend lang fortgesetzte Behandlung des

Harnes ausser dem Harnpigment auch noch die übrigen in dieser Flüssigkeit vorhandenen oxidirbaren Substanzen zerstört werden können, habe ich noch nicht ermittelt, eben so wenig als die chemische Natur der aus ihrer Oxidation hervorgehenden Erzeugnisse; eine Materie tritt jedoch unter den erwähnten Umständen auf, über welche ich einige nähern Angaben machen kann. Beim Schütteln frischen, so gut als geruchlosen und etwas sauer reagirenden Harnes mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft kommt sofort ein eigenthümlicher für mich unangenehmer Geruch zum Vorschein, an denjenigen erinnernd, welchen man nicht selten in schwachem Grade am frischen normalen Harne wahrnimmt. Merklich stärker tritt der besagte Geruch auf, wenn der Harn vor dem Schütteln mit dem Metalle durch SO_3 etwas angesäuert wird.

Diese riechende Materie besitzt folgende Eigenschaften:

1° Sie wird durch Ozon, die Lösungen der Permanganate und Hypochlorite, wie auch durch die in Wasser zertheilten Superoxide des Mangans, Bleies u. s. w. augenblicklich zerstört. Ebenso durch Chlor, Brom und Jod, welche selbstverständlich gebunden werden, wie diess z. B. daraus erhellt, dass der durch Jod gefärbte Stärkekleister, wenn der Einwirkung der riechenden Materie ausgesetzt, mehr oder minder rasch entbläut wird, je nachdem eine solche Atmosphäre reicher oder ärmer an dem besagten Riechstoff ist.

2° Eine Anzahl farbloser Metallsalze wird durch die riechende Materie gefärbt, so oder anders, je nach der Basis des Salzes und der Dauer der Einwirkung des Riechstoffes. Zu den empfindlichsten Reagentien dieser Art gehört das salpetersaure Silberoxid, welches im festen und gelösten Zustande erst gebräunt und dann geschwärzt wird. Ein mit verdünnter Silberlösung auf Papier geschriebener Buchstabe zeigt diese

Farbenveränderung ziemlich rasch, und eben so die mit Bleisalzlösungen hervorgebrachte Schrift. Die Kadmium- und Antimonoxidsalze werden durch die riechende Materie: die erstern rein gelb, die letztern braunroth gefärbt, welche Reactionen am bequemsten erhalten werden auf Papierstreifen, beschrieben mit den Lösungen der genannten Salze. Damit dieselben jedoch recht augenfällig auftreten, ist nöthig, dass die riechende Materie möglichst reichlich in einem Gefäss entwickelt worden sei, was, wie weiter unten angegeben ist, leicht bewerkstelliget werden kann.

3° Alle gelösten Alkalien bringen die riechende Materie augenblicklich zum Verschwinden, was jedoch nicht auf deren Zerstörung, sondern Bindung beruhet, wie daraus hervorgeht, dass beim Uebersäuren dieser Alkalien sie wieder zum Vorschein kommt. Damit hängt auch die Thatsache zusammen, dass der durch KO, NaO u. s. w. alkalisch gemachte Harn mit amalgamirten Zinkspähnen und Luft geschüttelt, den fraglichen Geruch nicht einmal spurweise entwickelt; wird aber so behandelter Harn angesäuert, so tritt die riechende Materie sofort auf, wie diess der ihr eigenthümliche Geruch und die erwähnten empfindlichen Reagenspapiere zeigen.

Aus den voranstehenden Angaben ersieht man, dass die in Rede stehende Materie eine flüchtige, leicht oxidirbare, mit Alkalien verbindbare, somit säureartige Substanz sei und sich gegen die erwähnten Metallsalze wie Schwefelwasserstoff verhalte, wesshalb es wohl auch keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die riechende Materie eine schwefelhaltige Verbindung sei.

Durch rasches Eindampfen verliert der Harn seine Fähigkeit nicht, unter den erwähnten Umständen die riechende Materie zu erzeugen; er entbindet sie im Gegentheil um so

reichlicher, je stärker derselbe auf diese Weise conzentrirt worden. Harn auf den zehnten Theil seines ursprünglichen Raumes eingedampft und mit SO_3 angesäuert, entwickelt beim Schütteln mit amalgirten Zinkspähnen u. s. w. so viel der riechenden Materie, dass selbst mit Brechweinstein, oder einer Kadmiumsalzlösung getränkte Papierstreifen ziemlich rasch dadurch gefärbt werden.

Welcher Harnbestandtheil zur Bildung der besprochenen Materie beitrage, weiss ich nicht zu sagen; jedenfalls haben die im Harn enthaltenen Sulfate nichts damit zu thun, wie sich daraus abnehmen lässt, dass derselbe, auch wenn völlig von den besagten Salzen mittelst Chlorbariums befreit, wie gewöhnlicher Harn sich verhält. Weitere Untersuchungen werden sowohl über die Zusammensetzung als den Ursprung der fraglichen Schwefelverbindung Aufschluss geben; anderweitiger Arbeiten halber, die alle meine freie Zeit in Anspruch nehmen, ist es mir aber nicht möglich, den Gegenstand weiter zu verfolgen, wesshalb ich wünschen möchte, dass ihn ein anderer Chemiker aufnähme, der damit freilich keine sehr leichte Untersuchung übernehmen würde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass von einigen Bestandtheilen des Harnes, deren in dieser Abhandlung noch keine Erwähnung geschehen, in den zwei folgenden Abschnitten die Rede sein wird.

Ueber die Bildung einer fluorescirenden Materie beim Faulen des menschlichen Harnes.

Lässt man Harn offen an der Luft so lange stehen, bis er wieder nitritlos geworden (siehe oben) ist und sich

eine dicke Pilzschichte auf seiner Oberfläche gebildet hat, wozu je nach der obwaltenden Temperatur kürzere oder längere Zeit, jedenfalls Wochen erforderlich sind, so wird die abfiltrirte, alkalisch reagirende Flüssigkeit eine merklich starke Fluorescenz von smaragdgrünem Lichte zeigen, ohne dass zur Wahrnehmung desselben die Anwendung irgend eines künstlichen Mittels, einer Linse u. s. w., erforderlich wäre. Da meine Aufmerksamkeit noch nicht lange auf diese Thatsache gerichtet ist, so vermag ich auch jetzt noch nicht zu sagen, ob jeder Harn durch Fäulniss fluorescirend wird, und eben so wenig kann ich Etwas über die chemische Natur der Materie angeben, welcher diese optische Eigenschaft zukommt. Was den erstern Punkt betrifft, so habe ich schon mehrere Male einen solchen Harn erhalten, wobei ich nicht unbemerkt lassen will, dass die Stärke der Fluorescenz des einen Harnes diejenige des andern um ein Merkliches übertraf, obwohl in beiden Fällen die Färbung des Lichtes die gleiche war.

Geringe Mengen der stärkern unorganischen und organischen Säuren, Schwefelsäure u. s. w., Weinsäure u. s. w., einem solchen Harne beigemischt, heben dessen Fluorescenz sofort auf, welche jedoch durch Alkalien wieder hervorgerufen wird; woraus erhellt, dass die fluorescirende Harnmaterie gerade so wie das Aesculin sich verhält und somit gleich diesem einen Gegensatz zu dem Chininsulfate bildet, dessen Fluorescenz bekanntlich durch die gleichen Säuren noch gesteigert wird, von welchen jedoch die Wasserstoffsäuren des Chlores, Bromes und Jodes eine Ausnahme machen, welche das Vermögen des gelösten Chininsalzes zu fluoresciren beinahe bis zur Vernichtung abschwächen. Es wäre wohl der Mühe eines Chemikers werth, die beim Faulen des Harnes sich bildende fluorescirende Materie wo möglich rein darzustellen und deren Zusammensetzung zu

ermitteln, wobei es sich herausstellen dürfte, dass sie eine dem Aesculin ähnliche Basis sei*).

Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxides im menschlichen Körper.

Von der Annahme ausgehend, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxidationswirkungen eben so zu Stande kommen, wie diejenigen, welche unter Beihülfe des Wassers der gleiche Sauerstoff ausserhalb des Organismus bei gewöhnlicher Temperatur hervorbringt, habe ich, wie diess in meiner Abhandlung „Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff" unlängst erwähnt worden, schon lange mich bemüht, Ozon und Wasserstoffsuperoxid im menschlichen Körper aufzufinden, ohne dass mir diess bis jetzt gelungen wäre. Es sind aber auch in der erwähnten Arbeit die Gründe angegeben, wesshalb im Blute weder ⊖ noch HO_2 als solche bestehen können, selbst wenn sie darin wirklich auftreten sollten.

Da es eine Anzahl sonst leicht oxidirbarer Substanzen gibt, neben welchen das Wasserstoffsuperoxid längere Zeit unzersetzt zu bestehen vermag, wie uns hievon die Brenzgallussäure ein auffallendes Beispiel liefert, so hoffte ich in solchen thierischen Flüssigkeiten, deren sämmtliche organischen Bestandtheile gegen HO_2 so gut als völlig gleichgültig sich verhalten, das besagte Superoxid aufzufinden.

---

*) Mir vorbehaltend, später wieder auf diesen Gegenstand zurückzukommen, will ich vorläufig bemerken, dass schon der frische Harn schwach fluorescirt und eine verdünnte Eiweisslösung durch längeres Stehen an der Luft diese optische Eigenschaft in ziemlich hohem Grade erlangt.

Würde nemlich diese Sauerstoffverbindung auch nur in sehr geringen Mengen irgendwo im Thierkörper angetroffen werden, so lieferte nach meinem Dafürhalten eine solche Thatsache den Beweis, dass meiner Annahme gemäss die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Organismus hervorgebrachten Oxidationswirkungen genau so wie diejenigen ausserhalb des Körpers stattfinden, d. h. dass Jenen wie Diesen diejenige Zustandsveränderung, die chemische Polarisation, des neutralen Sauerstoffes vorausgienge. Es würde mit andern Worten aus einem solchen Vorkommen des Wasserstoffsuperoxides geschlossen werden dürfen, dass die im Organismus stattfindenden Oxidationsvorgänge an die gleichen Bedingungen geknüpft seien, unter welchen die Oxidation so vieler unorganischer und organischer Materien und namentlich die als typisch zu betrachtende langsame Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger Luft zu Stande kommt, bei welcher letztern bekanntlich neben dem Ozon immer auch das ihm complementäre ⊕ im Wasserstoffsuperoxid auftritt. Wenn nun nach meinen frühern Versuchen das Blut Materien enthält, neben welchen weder das Ozon, noch auch HO_2 bestehen kann, so ist diess anders mit dem menschlichen Harne, dessen hauptsächlichsten organischen Bestandtheile: der Harnstoff und die Harnsäure oder deren Salze, gegen HO_2 gleichgültig sich verhalten, wie ich mich hievon durch Versuche zur Genüge überzeugt habe. Gelangten daher von irgend woher in den Harn auch nur kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxid, so würde diese Verbindung nicht wie im Blute (durch die Blutkörperchen) sofort zerstört, sondern neben den organischen Harnbestandtheilen fortbestehen und somit auch durch die geeigneten Mittel nachgewiesen werden können.

Eines der allerempfindlichsten Reagentien auf HO_2 ist sicherlich der Jodkaliumkleister in Verbindung mit einem gelösten Eisenoxidulsalze, wodurch sich noch ein Milliontel

Superoxides in reinem Wasser mit Sicherheit erkennen lässt; wie man aber leicht einsieht, kann es trotz dieser so grossen Empfindlichkeit doch nicht dazu dienen, die Anwesenheit von HO_2 auch im Harne nachzuweisen, falls in dieser Flüssigkeit nur sehr kleine Mengen Superoxides vorkommen sollten. Es würde die kleine durch HO_2 ausgeschiedene Menge Jodes durch die gleichzeitig im Harne vorhandene Harnsäure, deren Salze und den Farbstoff sofort wieder gebunden, und daher der Kleister nicht gebläut werden können. Man kann sogar dem frischen Harn noch merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides beifügen, ohne dass ein solches mit Jodkaliumkleister vermengtes Gemisch beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung im Mindesten sich bläute, wobei es jedoch von selbst sich versteht, dass die Bläuung eintritt, falls dem Harn eine hinreichende Menge HO_2 beigemischt worden.

Vor einiger Zeit habe ich ausser dem Jodkaliumkleister noch einige andere höchst empfindliche Reagentien auf HO_2 kennen gelehrt, welche theils auf reducirenden, theils auf oxidirenden Wirkungen dieses Superoxides beruhen, wobei intensive Farben entweder auftreten oder verschwinden. Ein Reagens letzterer Art ist die Indigolösung, auf welche stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid höchst langsam entbläuend einwirkt, diess aber unter Mitwirkung kleinster Mengen einer Eisenoxidulsalzlösung ziemlich rasch thut. Enthält Wasser nur ein Hunderttausendtel HO_2 und wird diese Flüssigkeit durch Indigotinctur deutlichst gebläut, so erscheint noch nach Stunden die Färbung des Gemisches unverändert; fügt man ihm aber nur wenige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so entbläut es sich in kurzer Zeit vollständigst und auf diese Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel Wasserstoffsuperoxides entdecken.

Wie schon in einer voranstehenden Mittheilung ange-

geben worden, ist die durch Wasserstoffschwefel entbläute Indigotinctur in Verbindung mit einer Eisenoxidulsalzlösung ein anderes höchst empfindliches Reagens auf HO_2 und es sind eben die beiden letztbezeichneten Mittel, welche bei meinen Untersuchungen des Harnes auf einen etwaigen Gehalt an Wasserstoffsuperoxid angewendet wurden, nachdem ich mich vorher durch zahlreiche Versuche vergewissert hatte, dass mit den besagten Reagentien selbst äusserst geringe, dem Harne absichtlich beigemischte Mengen von HO_2 noch deutlichst sich nachweisen liessen und somit erwiesen war, dass die im Harne vorhandenen oxidirbaren organischen Bestandtheile keinen hemmenden Einfluss auf diese so charakteristischen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides ausüben.

Tröpfelt man zu etwa 200 Grammen frisch gelassenen Harnes so viel Indigolösung, dass das Gemisch eine deutlich grüne Färbung zeigt, und theilt man nun dasselbe in zwei gleiche Hälften, zu einer derselben 15 — 20 Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung fügend, so wird diese Harnportion bald heller grün oder bräunlich gelb erscheinen, welche Farbenveränderung selbstverständlich von einer theilweisen oder gänzlichen Zerstörung der beigefügten Indigotinctur herrührt, während dagegen die eisensalzfreie Hälfte noch ihre anfängliche grüne Färbung zeigt.

Lässt man in 20 — 30 Gramme frischen Harnes 8 — 12 Tropfen durch Wasserstoffschwefel genau entfärbte Indigotinctur fallen, so wird das Gemisch anfänglich sich nicht bläuen, diess aber beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort thun.

Aus voranstehenden Angaben ersieht man, dass diese beiden Reactionen des Harnes: die Zerstörung der Indigotinctur und die Bläuung der gleichen durch Wasserstoffschwefel entfärbten Farbstofflösung, unter Mitwirkung eines Eisenoxidulsalzes bewerkstelliget, Oxidationswirkungen sind,

welche das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnen und meines Wissens keiner andern Materie zukommen, wesshalb ich auch geneigt sein muss anzunehmen, dass im Harne, wenn auch nur äusserst kleine, doch noch nachweisbare Mengen dieses Superoxides enthalten seien. Um jedoch über die Richtigkeit dieser Annahme keinen Zweifel übrig zu lassen, habe ich mich bemüht, noch weitere thatsächlichen Gründe dafür aufzufinden, und wie ich glaube, sind nachstehende Angaben als solche zu betrachten.

Bekanntlich wird HO_2 durch SO_2 sofort zu Wasser reducirt und wenn nun die vorhin erwähnten Reactionen des Harnes von kleinen in ihm enthaltenen Mengen Wasserstoffsuperoxides herrühren, so wird derselbe, mit entsprechend kleinen Quantitäten SO_2 vermischt, diese Wirkungen nicht mehr hervorbringen können, was in der That auch der Fall ist.

Zu einem gleichen Behufe habe ich mir eine Flüssigkeit künstlich bereitet, welche die besagten Harnreactionen auf das Genaueste nachahmt und in der nur äusserst geringe Mengen Wasserstoffsuperoxides enthalten sind. Hat man reinstes Wasser auch nur wenige Sekunden lang mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft zusammen geschüttelt, so enthält dasselbe schon so viel HO_2, um entweder den Jodkaliumkleister oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung augenblicklich auf das Deutlichste bläuen zu können. Ebenso wird ein in der erwähnten Weise erhaltenes HO_2-haltiges und durch Indigolösung noch deutlich gebläutes Wasser unter Mitwirkung der Eisenvitriollösung in kurzer Zeit entfärbt.

Vermengt man so oder auf irgend eine andere Weise bereitetes höchst verdünntes Wasserstoffsuperoxid mit einer hinreichend grossen Menge gelösten sauren harnsauren Kali's oder Natrons; so ist das Gemisch nicht mehr fähig, unter

Mitwirkung eines Eisenoxidulsalzes den Jodkaliumkleister zu bläuen (der Anwesenheit des harnsauren Salzes halber), wohl aber zeigt dasselbe das Vermögen, wässrige Jodstärke zu entbläuen oder Jodwasser zu entfärben. Das gleiche Gemisch vermag jedoch unter Beihülfe der Eisenvitriollösung sowohl das gelöste Indigoblau zu entfärben, als auch die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur zu bläuen, und kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass die schweflichte Säure dem Gemisch die Fähigkeit entzieht, die besagten Reactionen zu verursachen. Diese vollkommene Uebereinstimmung der Wirkungsweise des Harnes mit derjenigen des künstlichen Gemisches beruht nach meinem Dafürhalten auf der gleichen Ursache, und da es keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass es das Wasserstoffsuperoxid des besagten Gemisches sei, durch welches die beiden Arten von Indigotinctur, die eine entbläut, die andere gebläut wird, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass auch der frische Harn die gleichen Reactionen vermöge seines HO_2-Gehaltes hervorbringe.

Der Umstand, dass dieser Gehalt nur ein sehr kleiner ist, benimmt, wie mir scheint, der Thatsache Nichts von ihrer theoretischen Bedeutung; denn offenbar handelt es sich hier viel mehr um das „Was“ als um das „Wieviel“, weil das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxides im Thierkörper allein schon den thatsächlichen Beweis liefern würde, dass den im Organismus stattfindenden und scheinbar durch den neutralen atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen Zustandsveränderungen dieses Körpers vorausgehen, vollkommen gleich denen, welche wir in so vielen andern Fällen langsamer Oxidation unorganischer und organischer Materien an dem gleichen Stoffe Platz greifen sehen. Es darf daher, wie ich glaube, das erwähnte Vorkommen des Wasserstoffsuperoxides als eine Thatsache betrachtet werden, welche für die Theorie der thierischen

Respiration nicht ohne Bedeutung ist und die ich desshalb auch der besondern Aufmerksamkeit der Physiologen empfehlen möchte.

In der voranstehenden Mittheilung über den Harn ist der Thatsache erwähnt, dass HO_2, frisch gelassenem Harne beigemischt, die Trübung und die immer damit beginnende Nitritbildung dieser Flüssigkeit verlangsame, und ich will nachträglich noch beifügen, dass nach meinen Versuchen diese Veränderungen des Harnes um so später eintreten, je mehr ihm Wasserstoffsuperoxid zugesetzt worden. Eben so wurde in der besagten Mittheilung bemerkt, dass Harn, von der gleichen Person zu verschiedenen Zeiten gelassen, unter sonst gleichen Umständen, verschieden lange Zeiten erfordere, damit er sich trübe und nitrithaltig werde. Da nun meinen Beobachtungen zufolge der zu verschiedenen Zeiten gelassene Harn die oben erwähnten das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Reactionen nicht immer gleich stark hervorbringt, so darf man hieraus wohl schliessen, dass auch der Gehalt dieser Flüssigkeit an HO_2 bald grösser, bald kleiner sei. Auf welche Weise nun aber auch besagtes Superoxid die Trübung und Nitritbildung des Harnes verzögern mag, so erklärt sich, wie mir scheint, aus einem solchen Einflusse ziemlich einfach die Thatsache, dass der zu verschiedenen Zeiten abgesonderte Harn, unter sonst gleichen Umständen, verschieden lange Zeiten zu seiner Trübung und spontanen Nitritbildung braucht, der an HO_2 reichere eine längere, der daran ärmere eine kürzere Zeit. Meine Untersuchungen haben ferner dargethan, dass das dem Harn absichtlich beigefügte HO_2 allmählig sich vermindert und völlig verschwunden ist, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben und nitrithaltig zu werden, welches Verhalten auch der natürliche Harn zeigt.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt nun, dass die hauptsächlichsten bis jetzt ermittelten Veränderungen,

welche der Harn während seiner sogenannten Gährung erleidet, die folgenden sind:

1° Verschwinden seines Gehaltes an Wasserstoffsuperoxid, was ohne Zweifel die Oxidation irgend eines Harnbestandtheiles zur Folge hat.

2° Das Auftreten organisirter pilzartiger Materien, welche sofort reducirend auf das im Harn enthaltene Nitrat einwirken, dasselbe erst in Nitrit verwandelnd und dann auch dieses Salz durch Desoxidation völlig zerstörend, wodurch selbstverständlich auch die reducirende Pilzmaterie eine chemische Veränderung erleiden muss.

3° Umsetzung des Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak unter Mitwirkung des Wassers und Bildung einer fluorescirenden Materie.

Ich zweifle jedoch keinen Augenblick daran, dass während der Harngährung auch noch andere chemischen Vorgänge stattfinden, von welchen wir bis jetzt nichts wissen. Zum Schlusse dieser Mittheilung noch eine kurze Bemerkung, die ich nicht unterdrücken möchte. Man wird es vielleicht für eine Uebertreibung halten, wenn ich vom Harne behaupte, dass in ihm eine ganze chemische Welt eingeschlossen sei. Unorganische und organische Materien sind darin in der mannigfaltigsten Wechselwirkung begriffen; es finden darin Bildungen wie Zerstörungen organischer Wesen statt und spielen überhaupt in dieser wunderbaren Flüssigkeit chemische, physikalische und physiologische Thätigkeiten auf das Mannigfaltigste durcheinander, so dass nach meinem Dafürhalten es kaum eine andere thierische Flüssigkeit geben dürfte, welche einen so reichen Stoff zur Forschung darböte, wie diess der menschliche Harn thut.

Schon seit geraumer Zeit mit diesem Gegenstand beinahe täglich beschäftiget, dürfte ich wohl berechtiget sein, dessen Bedeutung auf's Neue hervorzuheben und der Ansicht Ausdruck zu geben, dass wir von einer erschöpfenden Kenntniss des Harnes und seiner freiwilligen Veränderungen noch weit entfernt seien.

PHYSIK.

Mittheilung über einen Blitzschlag vom 10. Mai 1863.

Von Prof. Ed. Hagenbach.

Am 10. Mai 1863 schlug der Blitz in den grösseren Thurm des Münsters zu Basel, wobei sich einige Wirkungen zeigten, die Erwähnung verdienen.

Die eingetretenen Zerstörungen liessen schliessen, dass der Blitz etwa fünf Fuss oberhalb der kleinen Uhrglocke in die Pyramide des Thurmes schlug und von da der angebrachten Leitung folgte, welche etwas oberhalb der Glocke begann und in Form eines dicken Drahtes bis zu einer senkrecht nach unten führenden eisernen Blechröhre (Känel) gieng, welche das Regenwasser einer Galerie nach unten führen und zugleich den Dienst der Blitzleitung thun sollte; am untern Ende war dieser Känel mit dem Boden leitend verbunden durch einen dicken Draht, dessen Ende sich in einer nur kleinen Entfernung von einer eisernen Wasserleitung befand.

Abgesehen von den Wirkungen, die man häufig bei Blitzschlägen beobachten kann, wie Zertrümmerung der Steine, Zerreissen der Drahtleitung, starker Ozongeruch u. s. w., sind noch zwei besonders hervorzuheben.

6

Die Blechröhre wurde auf ganz merkwürdige Weise zerrissen. Sie bestand nämlich, wie diess gewöhnlich der Fall ist, aus einer Anzahl Röhrenstücke, von denen je ein höheres in das nächstfolgende tiefere hineingesteckt und damit verlöthet war. In Folge des Blitzschlages wurden nun an allen diesen zusammengelötheten Stellen die Stücke auseinander gerissen und zugleich das obere hineingehende Stück nach der Mitte zu ähnlich zusammengedrückt, wie wenn man etwa mit den Fingern gewaltsam die Ränder einer Papierrolle zusammenpresst, während die äussere Röhre vielfach aufgeschlitzt und nach aussen gebogen war. Es war gerade so, als wie wenn von der Löthstelle aus eine ganz bedeutende abstossende Kraft nach innen und aussen gewirkt hätte. Es ist möglich, dass sie zum Theil dem verflüchtigten Lothe zugeschrieben werden kann.

Eine zweite merkwürdige Erscheinung, die schon früher einmal im Jahre 1849 in Basel auf ähnliche Weise sich gezeigt hatte, war die Zertrümmerung der Wasserleitung, in deren Nähe die Leitung endete. Es wurden nämlich theils in der Hauptleitung, theils in Nebenleitungen eine grosse Anzahl Röhrenstücke zerstört, indem bei einigen die weitern übergreifenden Enden abgesprengt, bei andern grössere Stücke herausgeschlagen wurden. Da die Leitung aus einzelnen Theilen bestand, die durch Pech aneinander gefügt sind, so darf sie in ihrer Gesammtheit nicht als Leiter betrachtet werden, und die zerstörenden Wirkungen mussten sich auf zwei Arten äussern: erstens beim Ueberspringen des Funkens da, wo die Leitung unterbrochen ist, woher das Absprengen der übergreifenden Enden herrühren mag, und was sich auch bei einer zwischen Messing und Eisen eingeschalteten Bleiplatte zeigte, die wie ein Kartenblatt durchbohrt wurde; und zweitens als ein Stoss von innen nach aussen, wie wenn eine Leidnerflasche durch eine mit Oel gefüllte Glasröhre entladen wird, was das

Heraussprengen der Stücke aus den eisernen Röhren, das Aufschlitzen nach aussen einer Bleiröhre und das Herausstossen der Einsätze aus Messingblech, welche das Fliessen des Wassers in die Seitenleitungen regulieren, zur Folge hatte. —

Superoxides in reinem Wasser mit Sicherheit erkennen lässt; wie man aber leicht einsieht, kann es trotz dieser so grossen Empfindlichkeit doch nicht dazu dienen, die Anwesenheit von HO_2 auch im Harne nachzuweisen, falls in dieser Flüssigkeit nur sehr kleine Mengen Superoxides vorkommen sollten. Es würde die kleine durch HO_2 ausgeschiedene Menge Jodes durch die gleichzeitig im Harne vorhandene Harnsäure, deren Salze und den Farbstoff sofort wieder gebunden, und daher der Kleister nicht gebläut werden können. Man kann sogar dem frischen Harn noch merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides beifügen, ohne dass ein solches mit Jodkaliumkleister vermengtes Gemisch beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung im Mindesten sich bläute, wobei es jedoch von selbst sich versteht, dass die Bläuung eintritt, falls dem Harn eine hinreichende Menge HO_2 beigemischt worden.

Vor einiger Zeit habe ich ausser dem Jodkaliumkleister noch einige andere höchst empfindliche Reagentien auf HO_2 kennen gelehrt, welche theils auf reducirenden, theils auf oxidirenden Wirkungen dieses Superoxides beruhen, wobei intensive Farben entweder auftreten oder verschwinden. Ein Reagens letzterer Art ist die Indigolösung, auf welche stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid höchst langsam entbläuend einwirkt, diess aber unter Mitwirkung kleinster Mengen einer Eisenoxidulsalzlösung ziemlich rasch thut. Enthält Wasser nur ein Hunderttausendtel HO_2 und wird diese Flüssigkeit durch Indigotinctur deutlichst gebläut, so erscheint noch nach Stunden die Färbung des Gemisches unverändert; fügt man ihm aber nur wenige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so entbläut es sich in kurzer Zeit vollständigst und auf diese Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel Wasserstoffsuperoxides entdecken.

Wie schon in einer voranstehenden Mittheilung ange-

geben worden, ist die durch Wasserstoffschwefel entbläute Indigotinctur in Verbindung mit einer Eisenoxidulsalzlösung ein anderes höchst empfindliches Reagens auf HO_2 und es sind eben die beiden letztbezeichneten Mittel, welche bei meinen Untersuchungen des Harnes auf einen etwaigen Gehalt an Wasserstoffsuperoxid angewendet wurden, nachdem ich mich vorher durch zahlreiche Versuche vergewissert hatte, dass mit den besagten Reagentien selbst äusserst geringe, dem Harne absichtlich beigemischte Mengen von HO_2 noch deutlichst sich nachweisen liessen und somit erwiesen war, dass die im Harne vorhandenen oxidirbaren organischen Bestandtheile keinen hemmenden Einfluss auf diese so charakteristischen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides ausüben.

Tröpfelt man zu etwa 200 Grammen frisch gelassenen Harnes so viel Indigolösung, dass das Gemisch eine deutlich grüne Färbung zeigt, und theilt man nun dasselbe in zwei gleiche Hälften, zu einer derselben 15 — 20 Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung fügend, so wird diese Harnportion bald heller grün oder bräunlich gelb erscheinen, welche Farbenveränderung selbstverständlich von einer theilweisen oder gänzlichen Zerstörung der beigefügten Indigotinctur herrührt, während dagegen die eisensalzfreie Hälfte noch ihre anfängliche grüne Färbung zeigt.

Lässt man in 20 — 30 Gramme frischen Harnes 8 — 12 Tropfen durch Wasserstoffschwefel genau entfärbte Indigotinctur fallen, so wird das Gemisch anfänglich sich nicht bläuen, diess aber beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort thun.

Aus voranstehenden Angaben ersieht man, dass diese beiden Reactionen des Harnes: die Zerstörung der Indigotinctur und die Bläuung der gleichen durch Wasserstoffschwefel entfärbten Farbstofflösung, unter Mitwirkung eines Eisenoxidulsalzes bewerkstelliget, Oxidationswirkungen sind,

welche das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnen und meines Wissens keiner andern Materie zukommen, wesshalb ich auch geneigt sein muss anzunehmen, dass im Harne, wenn auch nur äusserst kleine, doch noch nachweisbare Mengen dieses Superoxides enthalten seien. Um jedoch über die Richtigkeit dieser Annahme keinen Zweifel übrig zu lassen, habe ich mich bemüht, noch weitere thatsächlichen Gründe dafür aufzufinden, und wie ich glaube, sind nachstehende Angaben als solche zu betrachten.

Bekanntlich wird HO_2 durch SO_2 sofort zu Wasser reducirt und wenn nun die vorhin erwähnten Reactionen des Harnes von kleinen in ihm enthaltenen Mengen Wasserstoffsuperoxides herrühren, so wird derselbe, mit entsprechend kleinen Quantitäten SO_2 vermischt, diese Wirkungen nicht mehr hervorbringen können, was in der That auch der Fall ist.

Zu einem gleichen Behufe habe ich mir eine Flüssigkeit künstlich bereitet, welche die besagten Harnreactionen auf das Genaueste nachahmt und in der nur äusserst geringe Mengen Wasserstoffsuperoxides enthalten sind. Hat man reinstes Wasser auch nur wenige Sekunden lang mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft zusammen geschüttelt, so enthält dasselbe schon so viel HO_2, um entweder den Jodkaliumkleister oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung augenblicklich auf das Deutlichste bläuen zu können. Ebenso wird ein in der erwähnten Weise erhaltenes HO_2-haltiges und durch Indigolösung noch deutlich gebläutes Wasser unter Mitwirkung der Eisenvitriollösung in kurzer Zeit entfärbt.

Vermengt man so oder auf irgend eine andere Weise bereitetes höchst verdünntes Wasserstoffsuperoxid mit einer hinreichend grossen Menge gelösten sauren harnsauren Kali's oder Natrons; so ist das Gemisch nicht mehr fähig, unter

Mitwirkung eines Eisenoxidulsalzes den Jodkaliumkleister zu bläuen (der Anwesenheit des harnsauren Salzes halber), wohl aber zeigt dasselbe das Vermögen, wässrige Jodstärke zu entbläuen oder Jodwasser zu entfärben. Das gleiche Gemisch vermag jedoch unter Beihülfe der Eisenvitriollösung sowohl das gelöste Indigoblau zu entfärben, als auch die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur zu bläuen, und kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass die schweflichte Säure dem Gemisch die Fähigkeit entzieht, die besagten Reactionen zu verursachen. Diese vollkommene Uebereinstimmung der Wirkungsweise des Harnes mit derjenigen des künstlichen Gemisches beruht nach meinem Dafürhalten auf der gleichen Ursache, und da es keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass es das Wasserstoffsuperoxid des besagten Gemisches sei, durch welches die beiden Arten von Indigotinctur, die eine entbläut, die andere gebläut wird, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass auch der frische Harn die gleichen Reactionen vermöge seines HO_2-Gehaltes hervorbringe.

Der Umstand, dass dieser Gehalt nur ein sehr kleiner ist, benimmt, wie mir scheint, der Thatsache Nichts von ihrer theoretischen Bedeutung; denn offenbar handelt es sich hier viel mehr um das „Was“ als um das „Wieviel“, weil das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxides im Thierkörper allein schon den thatsächlichen Beweis liefern würde, dass den im Organismus stattfindenden und scheinbar durch den neutralen atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen Zustandsveränderungen dieses Körpers vorausgehen, vollkommen gleich denen, welche wir in so vielen andern Fällen langsamer Oxidation unorganischer und organischer Materien an dem gleichen Stoffe Platz greifen sehen. Es darf daher, wie ich glaube, das erwähnte Vorkommen des Wasserstoffsuperoxides als eine Thatsache betrachtet werden, welche für die Theorie der thierischen

I. Monatliche Mitteltemperatur in Basel.

Nach den Beobachtungen des Registerthermometers R.

	Jan.	Febr.	März.	April.	Mai.	Juni.	Juli.	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jahr.
1859	0,0	+ 2,7	+6,3	+8,2	+10,7	+14,1	+17,9	+16,0	+12,4	+9,5	+3,2	— 1,9	+8,3
1860	+ 2,8	— 0,9	2,8	6,1	11,7	12,9	13,3	13,2	10,9	7,8	2,8	+ 1,0	7,0
1861	— 3,3	+ 3,7	5,1	6,8	10,1	14,6	14,6	16,6	12,2	9,8	4,5	+ 0,5	7,0
1862	+ 0,2	+ 2,7	6,7	9,6	12,7	13,4	15,2	14,3	12,6	9,6	3,9	+ 1,4	8,5
1863	+ 2,3	+ 2,1	4,7	9,1	11,8	13,7	14,8	16,3	11,4	9,6	4,6	+ 2,3	8,6
Summe	+ 2,0	+10,3	25,6	39,8	57,0	68,7	75,8	76,4	59,5	46,3	18,5	+ 3,3	40,3
Mittel	+ 0,4	+ 2,1	5,1	8,0	11,4	13,7	15,2	15,3	11,9	9,3	3,7	+ 0,7	8,1
Summe von 1829 — 58	—16,0	+36,8	111,6	225,8	330,0	419,7	454,3	442,3	355,6	243,7	108,9	+18,3	227,5
1829 — 63	—14,0	+47,1	137,2	265,1	387,0	488,4	530,1	518,7	415,1	290,0	127,4	+21,6	267,8
Mittel von 35 Jahren	— 0,4	+ 1,3	+3,9	+7,6	+11,1	+14,0	+15,1	+14,8	+11,9	+8,3	+3,6	+ 0,6	+7,65

II. Höchster und niedrigster Thermometerstand R. in Basel.

	Höchster Stand.		Niedrigster Stand.	
1859	+ 27°,6	d. 9. August.	— 14°,1	d. 18. Decbr.
1860	24°,6	d. 26. Juni.	9°,2	d. 11. März.
1861	27°,5	d. 16. August,	12°,1	d. 7. Jan.
1862	25°,6	d. 27. Juli u. 2. Aug.	11°,0	d. 20. Jan.
1863	27°,0	d. 15. August.	4°,2	d. 16. Febr.
Summe	132°,3		50°,6	
Mittel	+ 26°,5		— 10°,1	
Summe v.				
1829 - 58	771°,9		356°,6	
1829 - 63	904°,2		407°,2	
Mittel von				
35 Jahren	+ 25°,8		— 11°,6	

III. Barometerstand in Basel.

In Pariser Zoll und Linien auf 0° R. reduzirt, 67 Par. Fuss über dem Nullpunkt des Rheinmessers.

	Jährl. Mittel um 1 Uhr Nachm.	Höchster Stand.	Niedrigster Stand.
1859	27″. 3‴,79	28″. 0‴,40 d. 10. Januar.	26″. 6‴,40 d. 21. Octbr.
1860	27″. 2‴,89	27″. 9‴,75 d. 8. Januar.	26″. 5‴,07 d. 9. Decbr.
1861	27″. 3‴,91	27″.10‴,69 d. 2. Februar.	26″. 7‴,41 d. 19. März.
1862	27″. 3‴,48	27″.10‴,03 d. 16. u. 25. Dec.	26″. 6‴,99 d. 3. März.
1863	27″. 4‴,20	27″.10‴,60 d. 16. Januar.	26″. 7‴,27 d. 15. März.
Summe	18‴,27	53‴,47	33‴,14
Mittel	27″. 3‴,65	27″.10‴,69	26″. 6‴,63
Summe v. **1829—58** .	106‴,32	314‴,15	179‴,15
1829—63 .	124‴,59	367‴,62	212‴,29
Mittel v. **35** Jahren .	27″. 3‴,56	27″.10‴,50	26″. 6‴,07

Anmerkung. Hinsichtlich der Uebereinstimmung mit dem Baromètre typal des Pariser Observatoriums siehe die Tab. III des IX. Berichts 1851.

Die jährlichen Mittelstände von 1829—44 beziehen sich auf die Beobachtungen von 12 Uhr, von 1845—63 auf diejenigen von 1 Uhr.

IV. Unterschied des mittlern Barometerstandes

über den mittlern Stand v. 3 Uhr Nachmittags.

	9 Uhr Vorm.	1 Uhr.	9 Uhr Nachm.
1859	0,43	0,12	0,29
1860	0,35	0,09	0,30
1861	0,39	0,10	0,26
1862	0,38	0,12	
1863	0,44	0,12	
Summe	1,99	0,55	0,85
Mittel	0,40	0,11	0,28
Summe v. 1829-58	11,52	4,35	8,60
1829-61			9,45
1829-63	13,51	4,90	
Mittel v. 35 Jahren	0,39	0,14	
33 "			0,29

Vergl. die Anmerkung auf Tab. III.

V. Witterung.

Anzahl der Tage, an welchen eingetreten sind:

	Regen.	Schnee.	Regen u. Schnee.	Gefrorner Regen.	Riesel.	Hagel.	Gewitter.	Fast ganz bedeckte Tage.	Nordlichter.
1859	138	19	5	—	3	4	13	101	4
1860	162	39	14	2	2	3	12	128	—
1861	112	17	8	—	2	2	11	104	2
1862	129	21	5	1	1	3	17	140	1
1863	117	9	4	—	1	—	11	101	—
Summe	658	105	36	3	9	12	64	574	7
Mittel	132	21	7	1	2	2	13	115	1
Summe v. 1829—58	3921	700	168	19	67	49	500	3710	13
1829—63	4579	805	204	22	76	61	564	4284	20
Mittel v. 35 Jahren	131	23	6	$^{2}/_{3}$	2	$1^{2}/_{3}$	16	122	$^{1}/_{2}$

Aelteste gedruckte Nachricht über den Meteorsteinfall von Ensisheim am 7. November 1492.

(Von Demselben.)

Kürzlich ist in Poggendorffs Annalen, Bd. CXXI, S. 133, eine angeblich älteste gedruckte Nachricht über den Ensisheimer Meteorsteinfall bekannt gemacht worden, welche jedoch augenscheinlich einer noch ältern, einem lateinischen Gedicht, mit beigefügter deutscher Uebersetzung, von *Sebastian Brant*, entnommen ist, welches auf unserer Bibliothek sich findet, und hier vorgelegt wird. *Sebastian Brant*, der berühmte Verfasser des Narrenschiffs, war 1492 Decan der juristischen Facultät in Basel, und hat in dem erwähnten offenen Blatte das merkwürdige Ereigniss zur öffentlichen Kenntniss gebracht. In dem beigefügten Aufruf an den König Maximilian, welcher zur Zeit mit einem Heere im Elsass stand, wird der Steinfall als ein speziell die Franzosen bedrohendes Himmelszeichen ausgelegt.

Das Gedicht von *Seb. Brant* ist abgedruckt in Poggendorffs Annalen, Bd. CXXII, S. 182.

GEOLOGIE.

Ueber die Stellung des Terrain à Chailles in der Schichtenfolge der Juraformation.

Von Herrn Rathsherr Peter Merian.

(Den 11. Mai 1864.)

Der Vortrag ist abgedruckt in Leonhard und Geinitz Jahrbuch, 1864, S. 520.

ZOOLOGIE.

Verbreitung der Dreissena polymorpha.

(Von Demselben.)

(Den 11. Mai 1864.)

Im Jahr 1858 (Verhandlungen II, S. 343) habe ich der Gesellschaft mitgetheilt, dass die merkwürdige Süsswassermuschel, *Dreissena polymorpha*, sich im Laufe des gegenwärtigen Jahrhunderts allmählig von Polen und den Umgebungen von Berlin über England, Holland, den Rhein

aufwärts bis in den Kanal bei Mülhausen sich verbreitet hat, und dass wir sie wohl bald als Schweizerbürger werden begrüssen können. Im Laufe dieses Frühlings ist sie nun wirklich, unmittelbar an unserer Grenze, von Herrn Franz Seul in zahlreichen Exemplaren im Kanale von Hüningen gefunden worden. Eine kleine Flussschnecke, die *Neritina fluviatilis*, welche ebenfalls in der Schweiz noch nicht ist beobachtet worden, aber in der Ill bei Strassburg schon in Menge vorkömmt, ist ebenfalls im Kanal von Hüningen gefunden worden, bis jetzt freilich nur in einem einzigen Exemplar.*) *Paludina vivipara*, eine in den mittlern Rheingegenden sehr verbreitete schöne Süsswasserschnecke, deren Vorkommen bei Mülhausen in der erwähnten Notiz namhaft gemacht worden ist, hat sich bis jetzt bei Hüningen noch nicht gezeigt. Es ist aber zu erwarten, dass sie sich allmählig auch bis dahin verbreiten wird.

---

*) Späterhin hat sich diese Schnecke ebenfalls in grosser Anzahl vorgefunden.

Ueber das Vorkommen von Saurierresten im bunten Sandstein von Riehen bei Basel.

Von Prof. Alb. Müller.

(Sitzung vom 24. Februar 1863.)

In den im bunten Sandstein bei Riehen angelegten Steinbrüchen des Herrn Architekten Fried. Frey von hier wurden in den letzten Monaten mehrere trefflich erhaltene grosse Schildabdrücke eines riesigen Labyrinthodonten, mit strahlig ästigem Relief, und ausserdem in jüngster Zeit der fast vollständige Abdruck eines ganzen Skelettes, mit Kopf und Extremitäten, eines kleinern Salamander ähnlichen Sauriers von 40 Centimeter Länge gefunden und dem Museum von Herrn Frey als Geschenk übergeben. Da ich über diese werthvollen und seltenen Fundstücke bereits im Jahrbuch für Mineralogie, Jahrgang 1864, S. 333, eine ausführlichere Mittheilung gemacht habe, und Herr Prof. L. Rütimeyer dieselben s. Z. näher zu untersuchen und zu beschreiben gedenkt, so mag diese kurze Notiz hier genügen.*)

Gerne erwähne ich bei diesem Anlass, dass gleichfalls in jüngster Zeit das Museum aus den zum Bau der neuen schönen St. Elisabethenkirche verwendeten Quadern des bunten Sandsteines von Phalsburg (Vogesen) durch Herrn Stadtrath Daniel Burckhardt-Forcart prachtvolle Strünke von Calamites arenaceus und Caulopteris Voltzii u. A. als Geschenk erhalten hat.

---

*) Seitdem hat Herr Frey weitere Schildstücke, mit gebogener Fläche, aus seinen Steinbrüchen erhalten. Sämmtliche Saurierreste fanden sich in einem festen violetten Sandstein, aus einer der obersten Bänke dieser mächtigen Sandsteinformation.

MINERALOGIE.

Ueber einige neuen Erwerbungen der Mineraliensammlung des Museums.

Von Prof. ALB. MÜLLER.

(Sitzung vom 25. November 1863.)

In den letzten Jahren sind, ausser zahlreichen kleinern, theils durch Schenkung, theils durch Kauf erworbenen Acquisitionen, der mineralogischen Abtheilung des Museums zwei ansehnliche Mineraliensammlungen zugekommen, die eine am Ende des vorigen Jahres (1862) durch Legat von Herrn Friedrich Heusler sel., die andere am Anfang dieses Jahres (1863), durch Geschenk von Fräulein Emilie Linder, welche letztere bereits zu wiederholten Malen unsere öffentlichen Kunstsammlungen durch höchst werthvolle Schenkungen bereichert hat.

Ich habe mich im Laufe dieses Jahres mit der Reinigung, Bestimmung und Aufstellung der bessern Stücke dieser beiden Sammlungen beschäftigt und glaube, dass einige nähere Angaben über die werthvollern Stücke in unsern Verhandlungen wohl eine Stelle finden dürfen.

Wie in allen Dingen, so werden auch in einer Naturaliensammlung die Eigenthümlichkeiten ihres Gründers und Besitzers, sowie der Charakter und Bildungsstand seiner Zeit sich wiederspiegeln.

Die Sammlung unseres Museums besteht, einem Strome vergleichbar, aus einem Zusammenfluss älterer und neuerer durch Geschenk oder Legat erhaltener Sammlungen, von denen jede, sowohl in der Wahl ihrer Stücke, als in der Art der Bestimmung, den Bildungsstand der Zeit bezeichnet, in welcher sie entstanden ist. Wir können jetzt noch leicht die Spuren der einzelnen Entwickelungsstadien unserer Wissenschaft darin verfolgen. Die einzelnen Sammlungen, die nun seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts dem Museum einverleibt worden sind, könnte man demnach in folgende Perioden eintheilen:

1. Die Periode der Curiositäten oder die Zopfperiode, worin vorzugsweise, was rar, seltsam und in die Augen fallend war, gesammelt wurde, wie glänzende und buntfarbige Erze und Krystalle, Dendriten und Stalaktiten, versteinerte Vogelnester, die jetzt noch, weit mehr als die werthvollsten Stücke, die Bewundrung aller Laien, namentlich der Frauen, erregen, Naturspiele; geschliffene Marmore, Puddingsteine, Porphyre und andere schönfarbige Felsarten, insbesondere aber geschliffene Achate; wesshalb man auch diese Periode die „geschliffene Steinperiode“ nennen könnte. In diese Periode gehören die Sammlung des Hrn. Prof. d'Annone und die des Stadtrathpräsidenten Hrn. Hier. Bernoulli, welche beide den wahren Stock und Kern unserer öffentlichen Mineraliensammlung bilden. Hieher gehört auch, zum Theil wenigstens, die sonst in mancher Beziehung werthvolle Linder'sche Sammlung, welche von Herrn Schaffner Dienast herrührt.

2. Die Hauy'sche Periode oder die Periode der schönen Krystalle, welche in der vorliegenden Heusler'schen Sammlung, sowohl nach Auswahl, als nach Bestimmung der Stücke, ihren treuesten Vertreter findet. Hieher gehören ferner eine Anzahl der schon vor Jahren von Hrn. Rathsherrn Peter Merian dem Museum geschenkten Mineralien,

die nicht unbedeutende Sammlung des Hrn. Prof. Chr. Bernoulli; ferner die vor ungefähr 10 Jahren dem Museum als Geschenk zugekommenen schätzbaren Sammlungen der Frau Wittwe Sarasin-Heusler, des Herrn Debary-Sarasin und des in Highland (Vereingt. St.) wohnenden Herrn Dr. Ryhiner, welche Personen, meines Wissens, alle, Herr Prof. Bernoulli ausgenommen, noch am Leben sind. Wir müssen bekennen, dass in dieser Periode die mineralogische Wissenschaft und mit ihr auch ihre Jünger und Liebhaber grosse Fortschritte gemacht haben, und dass jetzt noch die genauere Erforschung der verschiedenen Krystallformen zu den Zierden des mineralogischen Studiums gehört.

Wenn ich der Werner'schen Schule nicht besonders gedenke, so liegt der Grund darin, dass sie in unsern Sammlungen keine hervorragenden Vertreter aufzuweisen hat. Höchstens könnte man die Sammlung des Herrn Dr. Ryhiner dahin zählen. Der französische Einfluss war, durch das Auftreten Hauy's, bei uns vorwiegend.

3. Die chemische Periode, als deren Representant Berzelius zu betrachten ist. Die wesentlich auf dem chemischen System von Berzelius beruhende Eintheilung der Mineralien von meinem verehrten Freund, Herrn Prof. R. Blum in Heidelberg, habe ich bei der Aufstellung der Sammlung in dem neuen, jetzigen, Museum vor 15 Jahren zu Grunde gelegt. Wenn auch diese Eintheilung von wissenschaftlichem Standpunkt vielleicht sich nicht rechtfertigen lässt und eine Anzahl natürlicher Gruppen zerreisst, so bietet sie doch, namentlich in der metallischen Abtheilung, worin jeweilen die wichtigsten Erze eines und desselben Metalles zusammengestellt sind, einen so lehrreichen und bequemen Ueberblick, dass ich auch jetzt noch mich nicht veranlasst fände, von dieser Eintheilung abzugehen. Zudem, jedes neuere System hat wieder seine bedenklichen

Mängel und noch keines hat allgemeine Anerkennung gefunden.

4. Die Bischof'sche Periode oder die Periode der Metamorphosen, welche in die Gegenwart reicht und die ich nach ihrem hervorragendsten Representanten, Prof. Gustav Bischof in Bonn, dem berühmten Verfasser des gegenwärtig in zweiter Auflage erscheinenden „Lehrbuches der chemischen Geologie", benenne. Es ist diess die jüngste Periode, in welcher nicht nur die schönen und bestimmbaren Krystalle gesammelt werden, sondern alle, welche in ihren äussern Merkmalen oder nach ihrem chemischen Verhalten Anhaltspunkte zur Erkennung des Entstehens und Vergehens, des Wachsthums und der Umwandlung der Mineralien geben. Dieser neuen Richtung der Mineralogie habe ich bei der Vermehrung unserer öffentlichen Sammlung in den letzten zwölf Jahren besonders Rechnung getragen, weil sie uns den Schlüssel zu den wichtigsten Fragen der Geologie in die Hand giebt und bereits eine Anzahl wichtiger Ergebnisse geliefert hat. Mineralogie und Geologie müssen immer mehr Hand in Hand gehen, wenn beide sichere Fortschritte machen sollen. Es versteht sich jedoch, dass bei der Vermehrung einer öffentlichen Sammlung die frühern, nicht minder berechtigten Richtungen fortdauernde Berücksichtigung finden müssen.

A. Die Heusler'sche Sammlung.

Durch die legatweise dem Museum zugefallene Mineraliensammlung des in hohem Alter verstorbenen Rentier, Herrn Friedr. Heusler von hier, welche aus nahezu 3000 Nummern besteht, hat unser Museum einen beträchtlichen Zuwachs erfahren, jedoch nicht in demselben Maasse an Qualität, wie an Quantität gewonnen. Wir hätten Mühe, aus diesen 3000 Nummern auch nur 30 Stücke ersten Ran-

ges herauszufinden, welche würdig wären, gute Sammlungen zu zieren. Die Mehrzahl erhebt sich nicht über die Mittelmässigkeit. Während in der herrlichen Sammlung meines verehrten Freundes, Herrn D. F. Wiser, mittelmässige Stücke zu den Ausnahmen gehören, bilden sie in jener die Regel.

Nichts desto weniger wurden durch die Heusler'schen Stücke zahlreiche fühlbare Lücken unserer öffentlichen Sammlung in erfreulicher Weise ausgefüllt und zahlreiche geringere Stücke konnten durch bessere ersetzt werden, so dass das Museum immerhin noch einen ansehnlichen Gewinn aus dem von dieser Seite erfolgten Zuwachs gezogen hat. Fast alle bekanntern Species und Varietäten fanden sich, wenn auch nicht in brillanten Stücken, doch genügend vertreten.

Eine Mineraliensammlung nimmt mehr qualitativ zu durch den Ersatz besserer Stücke, als durch das Hinzukommen neuer Arten und Varietäten oder neuer Vorkommnisse. Es liegt auch weniger daran, alle die seltenen, oft sehr unscheinbaren und unwichtigen neuen Arten zu erwerben, als vielmehr die bekannten und wohl charakterisirten Arten in guten, deutlichen Exemplaren zu besitzen. Namentlich fühlt man bei dem Unterricht das Bedürfniss, schöne, demonstrative Exemplare vorzeigen zu können.

Von den Heusler'schen Mineralien habe ich ungefähr zwei Drittheile zur Aufstellung im mineralogischen Saale unter Glas würdig erachtet. Davon wurde in die bisher bestehende systematische Sammlung so viel eingereiht, als Platz fand, das übrige wurde in zwei neuen hohen Glaskästen, deren einer für die nichtmetallische, der andere für die metallische Abtheilung dient, in ähnlicher Reihenfolge aufgestellt. Geringere doublette Stücke, deren Zahl ziemlich beträchtlich, wurden geschenkweise an Schulen und junge Dilettanten abgetreten.

Die bekanntesten und verbreitetsten Mineralien finden sich in der Heusler'schen Sammlung, von bekannten oder benachbarten Fundorten, natürlich in stattlichen Exemplaren vor. In nachfolgender Aufzählung gedenke ich nur eine kleine Zahl solcher Stücke hervorzuheben, die durch Schönheit oder Grösse ausgezeichnet sind, oder solchen Arten angehören, die in kleinern Sammlungen seltener anzutreffen sind. Hie und da sollen die auf den Etiquetten verzeichneten Fundorte, wenn solche bemerkenswerth erscheinen, angegeben werden, obgleich die Richtigkeit einzelner Angaben bezweifelt werden kann. Wo kein Fundort beigesetzt ist, sind die bekannten, in den Sammlungen und Lehrbüchern verzeichneten Fundorte verstanden. Das Ganze soll dazu dienen, den Mitgliedern unserer Gesellschaft und den Besuchern unserer naturwissenschaftlichen Anstalten ein Bild von dem Stand der Heusler'schen Sammlung und von der unserm Museum hiedurch gewordenen Bereicherung zu geben. Bei der Aufzählung folge ich der Blum'schen Eintheilung, nach welcher die ganze mineralogische Sammlung des Museums aufgestellt ist. Eine Anzahl Stücke, die seltenere Krystallcombinationen oder andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten darbieten, sollen in einer spätern Arbeit beschrieben werden. Diessmal gedenke ich nur das sofort in die Augen fallende hervorzuheben.

I. Nichtmetallische Abtheilung*), mit Inbegriff der leichten Metalle.

1. Schwefel, von Bex, Toskana, Vesuv.
   Schöne Krystalle, von Girgenti und Conil (bei Cadix).
2. Gediegen Tellur, von Facebay in Siebenbürgen.

---

*) Die Gruppen des Tellurs, Arsens und Antimons gehörten eher in die Abtheilung der eigentlichen Metalle. Die angegebenen Masse sind Pariserzoll.

3. Gediegen Arsen, gewöhnliches Vorkommen.
Dessgleichen, als feine Pünktchen in durchsichtige Kalkspathkrystalle eingestreut, von Andreasberg.
4. Realgar, in schönen Kryst., von Nagy-Ag und Felsöbanya.
5. Auripigment.
6. Gediegen Antimon.
7. Senarmontit, kryst. und dicht, von Sansa bei Constantine.
8. Antimonglanz, gewöhnliches Vorkommen.
9. Antimonblende, von Bräunsdorf, gut.
10. Diamant, zwei kleine, etwas undeutliche, Hexakisoktaeder aus Brasilien.
11. Anthrazit vom Oberalpstock, Kt. Uri. Ganz ähnlich demjenigen, den ich diesen Sommer (1864) am mittlern nordwestlichen Abhang des Bristenstockes in Thonschiefer eingelagert angetroffen habe.
12. Steinsalz von Wielitzka, hübsche Kryst.
Dessgleichen mit Luftbläschen und beweglichen Wassertropfen, von Dieuze in Lothringen.
Dessgleichen in faserigen Platten zwischen Salzthon, von Sulz am Neckar.
13. Barytspath, in schönen Kryst., von Schriesheim, Münsterthal bei Freiburg, Badenweiler, Iberg am Harz, Schemnitz, Freiberg, aus der Auvergne u. a. Orten.
14. Witherit von Alstonmoor u. a. O.
15. Cölestinspath, Kryst. von Herrengrund, Girgenti u. a. O.
Dessgleichen in wasserhellen prachtvollen Krystallen (P M $a^1 a^2 e^1$ i nach Levy und Dufrénoy) in Ammonitenkammern aus dem untern Lias des Schönthals bei Liestal.
16. Flussspath, wie sich von diesem bekannten Mineral erwarten lässt, in mannigfachen, schön ausgebildeten und lebhaft gefärbten Krystallformen.

So unter Anderm:

Grüner Fl. ($P b^1$ und $a^1 b^1$ nach Dufrénoy), aus dem Kt. Unterwalden.

Röthlicher Fl., in verschied. Formen, aus dem Münsterthal bei Freiburg i/B., so unter andern schöne Exemplare des durch die Flächen eines Hexakisoktaeder sechsfach enteckten Würfels, an mehreren Stücken mit zurücktretenden Würfelflächen.

Rother Fl., Würfel, von Badenweiler.

Blauer fluorescirender Fl. ($P b^x$), von Durham.

Hellvioletter Fl., von Cumberland.

Dessgleichen Fl. von verschiedenen andern Orten.

17. Anhydritspath von Hall in Tyrol und von Bex.

18. Gypsspath in schönen Krystallen, meist Zwillingen, von Muttenz (Kt. Basel), Bex, Kandern, Bonn, Nordhausen u. a. O.

19. Apatit, wasserhelle flächenreiche Kryst., von Santa Maria und Sella am Gotthardt.

Dessgleichen stengl., von Oberbergen am Kaiserstuhl.

Dessgleichen Kryst., von Arendal, Schlackenwald und andern Orten.

Spargelstein in Talk aus dem Zillerthal.

20. Pharmakolith von Bieber in Hessen.

21. Kalkspath in mannigfachen, des nähern bestimmten Formen und Combinationen, worunter sehr schöne von Andreasberg, Münsterthal i./B., Waldshut, Auggen, Basler Jura, Dauphiné, Insel Ferröe, Tharand und zahlreichen andern Orten. Die verschiedenen Varietäten und Aggregatformen des kohlensauren Kalkes fehlen natürlich nicht.

22. Arragonit, Krystalle von Kosel in Böhmen, Framont in Lothringen, vom Kaiserstuhl, aus der Auvergne und andern Orten.

23. Barytocalcit, Kryst. von Cumberland.

24. Brucit, grossblättrig, von Hoboken.
25. Magnesit, Rhomboeder, aus dem Zillerthal.
Dichter M., schneeweiss, vom Kaiserstuhl.
26. Borazit, Kryst., von Lüneburg.
27. Polyhalit, von Dieuze in Lothringen.
28. Boronatrocalcit, von Peru.
29. Bitterspath, mehrere prachtvolle Exemplare, primitives Rhomboeder (worunter Krystalle von 1 Zoll) mit Mesetinspath, Quarzdrusen, Magneteisen etc., von Traversella, Piemont.
Dessgleichen von ebendaselbst, Rhomboeder mit schwacher Abstumpfung der Randkanten durch das zweite Prisma (P d^1 Dufr.), dessen Flächen durch eine, wahrscheinlich eisenocherhaltige, bräunliche Substanz wie angemalt erscheinen, während die Rhomboederflächen frei bleiben; ein prachtvolles Stück.
30. Braunspath, Rhomboeder, von Badenweiler u. a. O.
Dessgleichen von Schemnitz, als matter dunkelbrauner Ueberzug über Kalkspath-Skalenoeder; merkwürdig.
31. Mesetinspath, flache linsenförmige Rhomboeder, mit Bitterspath, Quarz etc., von Traversella.
32. Dolomit, vom Binnathal, vom Lukmanier u. a. O.
33. Korund, rother und violetter, in Dolomit, von Campolongo im Kt. Tessin.
34. Diaspor, farblose Kryst., in weissem Thonsilicat eingewachsen, von Schemnitz.
Dessgleichen, braun, blättrig, von Katharinenburg.
35. Kryolith aus Grönland.
36. Wawellit, von den bekannten Fundorten.
37. Lazulith auf Quarz, von Salzburg.
Dessgleichen, schöne Kryst. in Itakolumit, von Lincoln-County, Verein. Staaten.
38. Spinell, in den bekannten Varietäten.
Rother Spinell, einfache Okt. u. Zwillinge, v. Ceylon.

39. Chrysoberyll, gelbgrüne tafelförmige Zwillinge, mit Granat etc., von Haddam (Connecticut).

40. Kupferuranit (Chalcolith), Kryst. von Johanngeorgenstadt und aus Cornwallis.

41. Bergkrystall und Rauchtopas vom St. Gotthardt und a. O., in guten Kryst. von den gewöhnlichen Combinationen.

Dessgleichen in lang gestreckten, klaren Säulen, mit einer vorherrschenden Pyramidenfläche, aus der Dauphinée.

Dessgleichen in kurzen, wasserklaren Krystallen, in den Spalten von verkieselten Mergelknollen, gleichfalls aus der Dauphinée.

42. Amethyst, in prachtvoll violetten Drusen auf Achat, angeblich aus Sachsen. Die Färbung möchte, wie auch bei den rothen, blauen und violetten Flussspathkrystallen, von Anilinfarben herrühren. Vor dem Löthrohr verschwindet die Farbe unter schöner Phosphorescenz (beim Flussspath) augenblicklich, ohne wiederzukehren.

Dessgleichen von Oberstein, bräunlich.

43. Gemeiner Quarz, in Pseudomorphosen nach Barytspath.

44. Chalzedon, in ausgezeichneten Pseudomorphosen nach Würfeln, wahrscheinlich von Flussspath. Die Kryst. sehen wie ursprünglich aus.

45. Die übrigen Varietäten des Quarzgeschlechtes, wie Feuerstein, Hornstein, Jaspis, Kieselschiefer und namentlich die Achate, sind gut vertreten.

46. Opal, in den gewöhnlichen Varietäten.

Feueropal aus Zimapan in Mexiko.

Holzopal, sehr schön, aus Ungarn.

47. Hyalith, auf zersetztem Basalt, von Walsch.

Dessgleichen auf Dolerit, von Sasbach u. a. O.

48. Perlsinter, schön, von Santa Fiora u. a. O.

49. Datolith, Kryst., von mehrern Fundorten.
50. Apophyllit, schöne Suite, fast von allen bekannten Fundorten, namentlich von den Faröer Inseln, von Island und andern vulkanischen Inseln des nordwestlichen Europa.
51. Analzim, Stilbit, Heulandit, Chabasit, Mesotyp und Thomsonit, dessgleichen; sämmtliche gut vertreten, wie es sich von den schön krystallisirten Mineralien der Zeolithgruppe erwarten lässt. Natürlich fehlen auch die übrigen Zeolithe nicht.
52. Prehnit, farblose Kryst. (P M g[1], Dufr.), von Oisans, Dauphinée.
Dessgleichen, grüne, vollkommen kugelige Aggregate mit Chlorit, aus dem Fassathal.
53. Andalusit, schöne Krystalle, aus Lisens, zum Theil in Glimmer umgewandelt.
Dessgleichen, grosser Krystall (P M e[1] e[4], Dufr.).
Dessgleichen von Freye (Böhmen) u. a. O.
54. Disthen in Paragonitschiefer, sehr schöne Exemplare, aus dem Kt. Tessin.
55. Adular, einfache Krystalle und Zwillinge in verschiedenen Combinationen, vom St. Gotthardt.
Dessgleichen mit *gekrümmten* Flächen und mit Chloritüberzug, aus dem Maderanerthal.
56. Gemeiner Feldspath (Orthoklas), von verschiedenen Fundorten: Ural, Schweden, Fichtelgebirg u. a. O.
Dessgleichen in einem ausgezeichneten rothen Quarzporphyr von Baveno, von welchem Fundorte unsere Sammlung eine Anzahl ausgezeichneter Zwillinge und Vierlinge desselben Minerales besitzt.
57. Albit, in den bekannten Zwillingskrystallen von Bourg d'Oisans (Dauphinée).
Periklin, vom St. Gotthardt, den zersetzten Ankerit verdrängend.

58. Oligoklas, sehr gute grünlich-weisse Krystalle, mit Epidot, von Arendal.
Dessgleichen, weiss, mit ausgezeichneter Zwillingsstreifung, grosses Stück von Ytterby (Schweden).
59. Triphan von Utön und von Massachusets.
60. Labradorit aus Grönland, geschliffen.
61. Anorthit vom Monte Somma am Vesuv.
62. Leuzit, von den bekannten Fundorten.
63. Sodalith vom Vesuv.
64. Hauyn vom Vesuv und von Niedermendig.
65. Lasurstein aus Persien (Tibet?).
Dessgleichen auf Kalkstein, von Coquimbo.
66. Ittnerit mit Titaneisen, von Oberbergen am Kaiserstuhl.
67. Obsidian, Bimstein, Perlstein, Sphærulith und Pechstein, von den bekannten Fundorten.
68. Wernerit mit seinen Varietäten, dessgleichen.
69. Axinit von Thum und von Oisans.
Dessgleichen vom St. Gotthardt, mit Chlorit und einem aufsitzenden farblosen Apatitkrystall ($P\ M\ b^1$).
70. Turmalin, schöne schwarze Krystalle v. St. Gotthardt.
Dessgleichen von Grönland, Sibirien, Bodenmais.
Grüner Turm. in Dolomit, von Campo-longo.
Farbloser Turm., mit blauen und rothen Querstreifen und schwarzer Decke (Kryst.), von Elba.
71. Granat, ziemlich gut vertreten, in den bekannten Varietäten.
Dessgleichen, braunroth ($b^1 a^2 i$, Dufr.), in Granatoedern mit dreifacher Abstumpfung sämmtlicher Kanten durch das gewöhnliche Leuzitoeder und ein Hexakisoktaeder, vom Lohlen im Magisthal.
Dessgleichen in den prachtvollen hyazinthrothen Krystallen (Kaneelstein) der Combination $b^1 a^2$, Dufr., mit Diopsid und hellgrünem Chlorit (Chl. hexagonal), von der Mussa-Alp in Piemont.

72. Staurolith, schön, in Paragonitschiefer, mit Cyanit, aus dem Kt. Tessin. Diverse Stücke.
Dessgleichen aus der Bretagne.
73. Idokras, von den bekanntern Fundorten, in ziemlich guten Krystallen.
74. Epidot, Krystalle, von Bourg d'Oisans (Dauphinée).
Dessgleichen von Arendal und vom St. Gotthardt.
75. Kaliglimmer (Phengit), von mehrern Fundorten.
76. Lithionglimmer (Lithionit), Kryst., vom Erzgebirge.
Lepidolit von Rozena in Mähren.
77. Talkglimmer (Biotit), vom Vesuv.
78. Natronglimmer (Paragonit), vom Kt. Tessin.
79. Kalkglimmer (Margarit), vom Pfitschthal.
80. Pinit, Krystalle, aus der Auvergne u. a. O.
Dessgleichen, halb in Glimmer umgewandelt, v. Freiburg i./B.
81. Gigantolith von Tammela in Finnland.
82. Chlorophyllit, gross, von New-Hampshire.
83. Chlorit und Ripidolith aus den Schweizer- und Tyroler-Alpen.
Wurmförmiger Chlorit auf Adular, Bergkrystall und andere Mineralien, vom Kt. Uri.
Pennin von Zermatt.
84. Pyrophyllit, schön, von Beresowsk am Ural.
85. Talk und Topfstein aus den Alpen.
86. Speckstein in Pseudomorphosen nach Bitterspath, von Göpfersgrün in Baiern.
Gute Pseudomorphosen nach Bergkrystall; von demselben Fundort besass das Museum bereits.
87. Serpentin, von verschiedenen Fundorten.
Edler Serpentin in Pseudomorphosen nach Chrysolith, von Snarum in Norwegen.
88. Schillerspath.
89. Bergholz, von Schneeberg in Tyrol.

90. Wollaslonit, stenglichte Massen.
91. Akmit, von Eger in Norwegen.
92. Diopsid, von der Mussa-Alpe in Piemont.
Stenglichter Diopsid aus dem Zillerthal.
93. Malakolith vom Vesuv.
94. Jeffersonit, grosser Krystall von New-Jersey.
95. Gemeiner Augit, Krystalle, vom Kaiserstuhl, Fassathal, Arendal u. a. O.
96. Diallag, Bronzit, Hypersthen, Smaragdit.
97. Grammatit und Strahlstein, vom St. Gotthardt und andern Orten, reichlich.
98. Gemeine Hornblende, vom St. Gotthardt, Vesuv u. a. O.
99. Amianth, weiss, sehr schöne lange Fasern, von Korsika.
Asbest vom St. Gotthardt u. a. O.
Dessgleichen als Umwandlungs-Pseudomorphose aus Augit oder Malakolith, von Traversella.
Byssolith, vom Steinthal, Kt. Uri, schön.
100. Babingtonit, von Arendal in Norwegen.
101. Chrysolith und Olivin, von den bekannten Fundorten.
Hyalosiderit, Krystalle in Dolerit, vom Kaiserstuhl.
102. Chondrodit, von Ersby in Finnland u. a. O.
103. Cordierit, Krystalle, von Bodenmais in Baiern.
104. Topas, gute Krystalle, vom Schneckenstein.
Dessgleichen aus Brasilien und vom Ural.
105. Smaragd, schöne Krystalle (hexagonale Säulen mit abgestumpften Ecken und Randkanten), von Santa Fé di Bogota in Columbien.
Dessgleichen, Kryst. in Glimmerschiefer, vom Heubachthal in Salzburg. Mehrere Stücke.
106. Beryll von Nertschinsk in Sibirien u. a. O.
107. Zirkon aus Zirkonsyenit von Frederikswärn u. a. O.
108. Polykrasilithe: Eudialyt, Orthit, Cerit, Gadolinit u. A., in keinen deutlichen Krystallen.

II. Abtheilung der schweren Metalle.

1. Anatas von Tavetsch u. a. O.
2. Rutil von Caveradi (Tavetsch), vom St. Gotthardt, Simplon, Montblanc, von Limoges, Arendal u. a. O.
3. Brookit vom Maderanerthal und von Tremadoc.
4. Perowskit von Vogtsburg am Kaiserstuhl.
5. Titanit von vielen Fundorten, besonders aus dem Kt. Uri. Reiche Suite.
6. Tantal- und niobsaure Verbindungen: Pyrochlor, Aeschynit, Polymignit, Yttrotantalit.
7. Scheelit, in guten Exemplaren, vom Erzgebirge.
8. Molybdänglanz.
9. Die Oxyde des Mangans: Pyrolusit, Polianit, Hausmannit, Braunit, Manganit und Psilomelan, meist gut vertreten.
10. Manganspath, schön, von Nagy-Ag und Freiberg.
11. Kieselmangan (Rhodonit), derbe Massen.
12. Gediegen Wismuth, Wismuthglanz und Tellurwismuth.
13. Zinkblende, reiche Suite von Krystallen, von Pzibram, Rodna, Kapnik, Schemnitz, Badenweiler, Münsterthal i./B., Cumberland u. a. O.
14. Zinkspath von Altenberg, Chessy u. a. O.
15. Willemit von Altenberg.
16. Kieselzink von Altenberg, Scharley, Hofsgrund, Todtnau, Saska u. a. O.
17. Zinnerz vom Erzgebirge und aus Cornwall.
18. Bleiglanz, reiche Suite von verschiedenen Fundorten. Dessgleichen, prachtvolle Krystalle ($a^1 b^1 Pa^1/_2$, Dufr.), auf Quarzdruse, von Neudorf am Harz.
19. Blättererz aus Siebenbürgen in mehrern Stücken.
20. Selenblei von Tilkerode.
21. Die Verbindungen von Schwefelblei mit Schwefelan-

timon: Zinkenit, Plagionit, Boulangerit und Geokronit, von den bekannten Fundorten.

22. Bleivitriol (Anglesit), von Anglesea.
Dessgleichen, vier schöne Stücke (Kryst.), von Badenweiler.

23. Pyromorphit von Bleistadt, Clausthal, Pennsylvanien.
Dessgleichen, Var. Grünbleierz, von Hofsgrund i./B.
Dessgleichen, s. g. arseniksaures Bleioxyd (obgleich der Arsengehalt sehr gering sein soll), von Badenweiler.

24. Cerussit (Weissbleierz), in zahlreichen schönen Combinationen, besonders von Badenweiler.

25. Phosgenit, Leadhillit und Lanarkit.

26. Wulfenit (Gelbbleierz), von Schwarzenbach, Bleiberg und Badenweiler.

27. Krokoit (Rothbleierz), vom Ural, mehrere Exempl.

28. Meteoreisen, in kleinen Bruchstücken, von Bitburg, Sibirien und Mexico.

29. Meteorstein, dessgleichen, von Ensisheim im Elsass.

30. Magneteisen, Kryst. und derb, von den bekannten Fundorten.

31. Eisenglanz, gute Kryst., v. Elba, Caveradi, Brozzo etc.
Basanomelan (Eisenrose), von der Sella (St. Gotthardt).

32. Eisenglanz und Rotheisenstein in Pseudomorphosen nach Kalkspath, von Sundwig.

33. Nadeleisenerz und Lepidokrokit (gut).

34. Faseriger und dichter Brauneisenstein, von verschiedenen Fundorten, besonders aus den Vogesen.
Brauneisenstein in schönen Pseudomorphosen nach Eisenkies, Strahlkies und Spatheisenstein.

35. Eisenkies, Kryst., von zahlreichen Fundorten.
Dessgleichen, schöne Combinationen, mit Eisenglanz, von der Insel Elba.

36. Strahlkies, in stattlichen Zwillingen, von Efringen (Grh. Baden), Almerode, Johanngeorgenstadt, Freiberg, Joachimsthal, Schlaggenwald, Lipnitz.
37. Eisenvitriol von Gersbach bei Schopfheim.
38. Vivianit von Bodenmais und St. Agnes.
39. Kraurit (Grüneisenstein), Skorodit, Pittizit, Pharmakosiderit, Beraunit, Delvauxit.
40. Lölingit (Arsenikeisen), in guten Exemp., in Serpentin eingewachsen, von Reichenstein in Schlesien.
41. Arsenopyrit (Arsenikkies), in schönen Kryst., von Freiberg u. a. O.
Dessgleichen, Kryst., in Talkschiefer, vom Calanda.
42. Siderit (Spatheisenstein), Rhomboeder mit aufsitzendem Eisenkies, von Lobenstein u. a. O.
Dessgleichen, Rhomboeder auf Quarzdruse, mit Bleiglanz, Prachtexemplar, von Neudorf am Harz.
43. Hisingerit, Pinguit, Chlorophæit und andere Eisensilikate — Grünerde.
44. Lievrit, gute Kryst., von der Insel Elba.
45. Ilmenit, in edlem Serpentin, von Arendal.
46. Crichtonit von Oisans und vom St. Gotthardt.
47. Chromeisen von Baltimore und aus Sibirien.
48. Franklinit, gut, von Sterling in Massachusets.
49. Triplit, Heterosit, Triphylin, gewohntes Vorkommen.
50. Columbit, Tantalit, Wolframit, dessgleichen.
51. Speiskobalt, Kobaltkies, Glanzkobalt, dessgleichen.
52. Kobaltblüthe von Riechelsdorf in Hessen.
53. Schwefelnickel und Rotharseniknickel.
54. Gediegen Kupfer, Kryst., vom Ural, von Cornwallis, Rheinbreitenbach u. a. O.
Dessgleichen, hübsche Krystallgruppen (dendritisch), von Corocoro in Peru.
55. Rothkupfererz (Cuprit), in guten Kryst., von Chessy, Cornwallis, Sibirien, Chile.

56. Atacamit, in mehrern Varietäten, aus Bolivia.
57. Kupferindig auf Kupferkies, von Badenweiler.
58. Kupferglanz, Krystalle, von St. Just und Redruth in Cornwallis, Bristol in Connecticut u. a. O.
59. Fast sämmtliche Phosphate und Arseniate des Kupfers in den bekannten Vorkommnissen.
60. Malachit, schöne Exempl., von den bekannten Orten.
Dessgleichen, faserig, von der Insel Cuba.
Dessgleichen, von Terruel in Arragonien.
61. Kupferlasur, reiche Suite der verschiedensten Combinationen, hauptsächlich von Chessy bei Lyon, wo Herr Heusler zur Zeit der schönen Anbrüche längere Zeit sich aufhielt.
Dessgleichen, in den mannigfaltigsten Uebergängen zu Malachit, ebenfalls von Chessy. Einige dieser Exemplare durch Schönheit ausgezeichnet.
62. Dioptas, Kryst., aus der Kirgisensteppe.
63. Wismuthkupfererz von Wittichen.
64. Linarit und Caledonit, von Leadhills.
65. Bournonit, von Neudorf, Schemnitz u. a. O.
66. Vauquelinit von Beresowsk.
67. Buntkupfererz, Kryst., von Redruth (Cornwallis).
Dessgleichen, von verschiedenen Fundorten.
68. Kupferkies, Kryst., ansehnliche Suite.
69. Fahlerz, Kryst., von mehreren Fundorten.
Dessgleichen, sehr schön, von Neudorf am Harz.
70. Zinnober, körnig und erdig, von Almaden, Idria und Moschellandsberg.
71. Gediegen Silber, meist lockenförmig, von Wittichen, Kongsberg, Freiberg, Altai u. a. O. Gute Kryst. fehlen.
72. Chlorsilber von Peru.
73. Silberglanz von Freiberg (hier gute Kryst.), Kongsberg, Wolfach u. a. O.
74. Antimonsilber von Andreasberg und Wittichen.

75. Melanglanz, Kryst., von Freiberg, Bräunsdorf, Schemnitz und Wolfach.
76. Eugenglanz von Freiberg, zwei Exemplare.
77. Rothgiltigerz, Kryst., hübsche Suite verschiedenartiger Combinationen, besonders von Andreasberg am Harz.
78. Amalgam, von Stahlberg und Moschellandsberg.
79. Gediegen Gold aus Ungarn, Siebenbürgen, Sibirien. Dessgleichen, schön, vom Calanda in Bündten.
80. Gediegen Platin (in Körnern), aus Brasilien, Peru und Russland.

III. Abtheilung der fossilen organischen Verbindungen.

In dieser letzten, kaum mehr zum Mineralreich gehörenden Abtheilung finden sich fast alle bekannten Vorkommnisse leidlich vertreten, als:

Honigstein, Bernstein, Retinit, Fossiler Copal, Ozokerit, Elaterit, Asphalt, Scheererit, Braun- und Steinkohlen.

B. Die Linder'sche Sammlung.

Es wäre unrecht, den Bericht über die dem Museum durch Legat zugefallene Mineraliensammlung des Herrn Friedr. Heusler sel. zu schliessen, ohne auch noch einer zweiten ansehnlichen Sammlung zu gedenken, die wenige Monate später, das heisst im Anfange des Jahres 1863, dem Museum geschenkweise zugefallen ist. Ich meine die bisher im Besitze von Fräulein Emilie Linder von hier gestandene Mineraliensammlung des Herrn Schaffner Dienast sel., welche wir, durch die gefällige Vermittlung ihres Neffen, des Herrn Dr. Th. Kündig-von Speyr, der bereits vielfach bewährten Liberalität dieser verehrten Dame verdanken. Es war uns gestattet, aus dieser nicht unbedeu-

tenden Sammlung, welche auch hübsche Conchylien und Versteinerungen (insbesondere Fische) enthielt, das Beste für das Museum auszuwählen.

Wenn auch die Mineraliensammlung von Fräulein Linder der Heusler'schen an Umfang nicht gleich kam, so konnten doch über 300 gute, für das Museum erwünschte Stücke daraus ausgesucht werden, worunter ungefähr 120 Stücke gross Format, d. h. von 5—8 Pariserzoll Höhe und entsprechender Breite, die dem mineralogischen Saale zu nicht geringer Zierde gereichen.

Ich glaube, dass die Aufzählung der bessern oder merkwürdigern Stücke hier nicht minder gerechtfertigt ist, als bei der Heusler'schen Sammlung, damit die verehrlichen Mitglieder unserer Gesellschaft gleichfalls eine Vorstellung von dem Zuwachs erhalten, welcher der mineralogische Saal von dieser Seite erfahren hat. Ohne mich für diese kurze Aufzählung an eine systematische Rangordnung zu halten, werde ich das Verwandte möglichst zusammenstellen. Leider fehlen auch hier oft die Fundorte oder sind die Angaben zweifelhaft. Die Stücke von grossem Format, d. h. 5—8 Zoll, die in dieser Sammlung reichlich vertreten waren, sollen den Anfang machen.

I. Stücke von grossem Format.

1. Dendriten von grosser Schönheit, auf dünnen Kalkplatten, in zahlreichen Exemplaren.
2. Kalkspath, spitze Scalenoeder (d^3 Dufr.), mit Ueberzug von kleinen Quarzkrystallen und einseitigem Anflug von dunkelbraunen Braunspath-Rhomboedern. Die frei gebliebenen Hälften der Kalkspathkrystalle schauen alle nach derselben Richtung.
3. Kalkspath ($e^{7/4}$ b^1 Dufr.), eisenhaltig, gelbbraun, zu Sammelindividuen gruppirt, auf grossen grünlichen Flussspathwürfeln, von Todtnau.

4. Kalkspath ($e^{7}/_{4}$ b^{1} Dufr.), schöne Druse, wasserhelle Krystalle, angeblich von Raitz in Mähren (?).
5. Kalksinter, traubige Gruppen, verschiedene grosse Stücke.
6. Gypsspath, einzelne Kryst. ($Mg^{1}i$ Dufr.), Zwillinge, 7 Zoll lang, 2 Zoll breit. Mehrere Stücke.
7. Flussspath, blassbräunlich, ein Würfel von 3½ Zoll Kantenlänge, mit aufsitzendem, hahnenkammförmigem Barytspath, wahrscheinlich vom Münsterthal i./B.
8. Flussspath, hellblau mit Ueberzug von rostgelb gefärbten Quarzkrystallen, von Todtnau.
9. Flussspath, hellgrüne Würfel, von Todtnau.
10. Flussspath, rothes und grünes, grobkörniges Aggregat, von Badenweiler.
Dessgleichen, rosarothe Würfel von ebendaher.
11. Quarz, feindrusig, farblos, mehrere ausgezeichnete Pseudomorphosen nach Barytspathtafeln, von Badenweiler.
12. Quarz, als drusiger Ueberzug mit Pyromorphit, auf hahnenkammförmigem Barytspath (gross).
13. Quarz, als feindrusiger Ueberzug über Chalzedon, in hohlen Pseudomorphosen nach Flussspathwürfeln von ½ Zoll Kantenlänge.
14. Amethyst, als Auskleidung grosser hohler Achatgeoden, von Oberstein. Schöne Stücke. Auf einer Amethystdruse sitzt ein grosser, etwas zerfressener Kalkspathkrystall.
15. Bergkrystall, wasserhelle, farblose Säulen, zu grossen Drusen gruppirt, von Oisans (Dauphinée), in mehrern sehr ansehnlichen Stücken.
16. Bergkrystall, wasserhell, ein Individuum (5 Zoll lang, 3 Zoll dick), an beiden Enden ausgebildet, gewöhnliche Form ($e^{2}Pe^{1}/_{2}$ Dufr.).
17. Bergkrystall, farblos, durch das starke Vorherrschen

von einer Fläche des sechsseitigen Prismas (oder durch das Anreihen mehrerer Individuen in dieser Richtung) tafelförmig, 5 Zoll breit und hoch.

18. Rauchtopas, von 1 Fuss Höhe und darüber, mit zwei Zoll langen Krystallen, vom St. Gotthardt.

19. Rosenquarz, grosses Stück, angeschliffen.

30. Versteinertes Holz (Holzstein), mehrere Stücke, wovon eines vorzüglich erhalten.

31. Grammatit in weissem Dolomit, Kt. Tessin.

32. Hornblende in Talkglimmerschiefer, grosses Stück.

33. Ausserdem eine Anzahl grosser angeschliffener Stücke und Platten von krystallinischen Felsarten der Alpen und des Schwarzwaldes, worunter ausgezeichnete Granite und rothe Quarzporphyre. Dessgleichen angeschliffene Breccien, Puddingsteine, Kalksintergebilde und dergleichen mehr.

34. Epidot mit Bergkrystall aus der Dauphinée.

35. Grünbleierz von Hofsgrund i. B., gut.

36. Grünbleierz von Badenweiler u. a. O.

37. Weissbleierz, verschiedene grosse Stücke, mit guten Krystallen, namentlich von Badenweiler. Darunter auch Exemplare, welche die Entstehung aus dem bereits zersetzten Bleiglanz deutlich erkennen lassen. Ein Stück von Geroldseck.

38. Arseniksaures Blei, so genanntes (nach Sandberger von ganz unbedeutendem Gehalt an Arsensäure, an deren Stelle also grösstentheils Phosphorsäure tritt), in orangegelben, grossen, traubigen Aggregaten, von Badenweiler. Ich erhielt s. Z. deutlichen Arsenrauch vor dem Löthrohr.

39. Eisenkies, schön dendritisch, auf Mergelschiefer, von Münsterappel.

40. Brauneisenstein, faseriger, in grosstraubigen, sehr glänzenden Aggregaten. Ein Prachtstück.

41. Kobaltblüthe, grosses, schönes Stück, von der Grube Neuglück bei Wittichen.
42. Kupferlasur, zum Theil in Malachit umgewandelt, traubig-stalaktitisch, aus Ungarn. Mehrere Stücke derselben Art.
43. Kupferglanz, derb, mit Malachit und Brauneisenstein.
44. Kupferkies, grosse derbe Stücke, von Dillenburg im Nassauischen.
45. Kupferkies, Krystalle, auf Quarzdrusen.
46. Kupferkies mit Kupferindig (als Ueberzug) und Bleiglanz, von Badenweiler.
47. Fahlerz mit Rothgiltigerz, von Markirch.
48. Gediegen Quecksilber, in zahlreichen Tröpfchen, in unreinem, erdigem Zinnober, sehr grosses, reiches Stück, wahrscheinlich von Moschellandsberg.
49. Gediegen Gold, in ziemlich grossen blatt- oder blechförmigen Stücken, auf Kieselschiefer und Breccie, aus Ungarn, ein reiches Stück.

II. Stücke von kleinerm Format.

1. Gypsspath, Druse von einfachen Krystall. ($M\,i\,g^1\,i'''$, Dufr., die i Flächen vorherrschend) auf dichtem Gyps, von Herten (Grossh. Baden).
2. Gypsspath, Zwillinge ($M\,g^1\,i$), aus Ungarn.
3. Eisenblüthe, zierlich feinästige Gruppen, in mehrern Exemplaren, von Hüttenberg.
4. Kalkspath, Kryst., von Badenweiler.
5. Dessgleichen von Andreasberg.
6. Kalkplatten mit Dendriten, zahlreich.
7. Braunspath, Kryst., von Sulzburg.
8. Flussspath, Würfel, von Badenweiler.
9. Barytspath, mehrere hahnenkammförmige Gruppen, von Badenweiler.

10. Quarz in Pseudomorphosen nach Flussspath, Würfel von 2 Zoll Kantenlänge.
11. Bergkrystall, Primitivrhomboeder P von 2 Zoll Kantenlänge, mit ganz zurücktretenden Gegenrhomboederflächen $e^{1/2}$ und Prismaflächen e^2. Im Innern Streifen von Chlorit. Ein seltenes Stück, wahrscheinlich aus dem Kanton Uri.
12. Geschliffene Jaspisse und Achate, zahlreich, von den bekannten Fundorten.
13. Geschliffene krystallinische Felsarten.
14. Labradorstein, schöne geschliffene Stücke, in mehreren Exemplaren, von Ingermannland.
15. Labradorstein, geschliffen, aus Grönland.
16. Wurmförmiger Chlorit (Helminth) auf Adular, vom St. Gotthardt.
17. Turmalin, schwarze Kryst., vom St. Gotthardt.
18. Olivin in grobkörnigen Aggregaten (mit Augit und Glimmer) und in zahlreichen losen Körnern, v. Vesuv.
19. Leuzit, einzelne Krystalle, vom Vesuv. Vom Vesuv fand sich auch eine Sammlung von Felsarten in kleinem Format vor.
20. Granat, in Chlorit übergehend, Krystall von 2 Zoll Durchmesser, vom Kt. Tessin.
21. Speerkies in Zwillingen, vom Harz.
22. Grünbleierz, von Groppach.
23. Weissbleierz, Kryst., zahlreiche Exempl., von Badenweiler.
24. Malachit mit Kupferlasur, von Badenweiler.
25. Gediegen Kupfer, dendritisch kryst., in Kupferschiefer, von Mannsfeld.
26. Kupfervitriol, kryst., von Chessy bei Lyon.
27. Kupferglimmer mit Phosphorochalzit in Quarz, von Rheinbreitenbach am Rhein.
28. Gediegen Kupfer, von ebendaher.

29. Speiskobalt, stalaktitisch, aus Hessen.
30. Eisenglanz, in dünnblättrigen Krystallgruppen, welche an bessern Stücken die pseudomorphe Gestalt einer spitzen tetragonalen Pyramide darstellen, vom Vesuv. (Vergleiche die Beobachtungen Volgers.)
31. Eisenkies in Pentagondodekaedern und andern complizirtern Formen, von Dillenburg.
32. Zinkblende, von Lauterthal im Harz.
33. Ausserdem noch die meisten bekannten Erze.

In der Linder'schen Sammlung waren besonders die Mineralien und Erze von der Grube Hausbaden bei Badenweiler, die bekanntlich seit Jahren verlassen ist, schön und zahlreich vertreten. Es hat diess um so grössern Werth, als diese hübschen Vorkommnisse jetzt schwer mehr zu bekommen sind. Merkwürdiger Weise fehlte aber das schwefelsaure Blei (Bleivitriol), während das kohlensaure Blei (Weissbleierz) in stattlichen Exempl. vertreten war.

Unter den, dem Museum in den letzten Jahren zugekommenen Geschenken verdient auch eine schöne Suite von Manganerzen aus Thüringen (Braunit, Manganit, Hausmannit, Pyrolusit, Psilomelan) Erwähnung, die wir Herrn Dr. Hellmann in Gotha verdanken.

ANATOMIE.

Ueber Lymphgefässe in den nervösen Centralorganen.

Von Herrn Prof. His.

Betrachtet man einen Querschnitt des Rückenmarks, so erkennt man an demselben folgendes: Zwei halbcylindrische Seitenhälften hängen in der Mittellinie durch einen schmalen Verbindungsstreif, die sog. Commissur, zusammen. Inmitten dieser liegt ein feiner, von Epithel ausgekleideter Kanal, der Centralkanal. Die zwei Seitenhälften sind vorn durch eine Spalte geschieden, in welche eine Fortsetzung der innersten Hülle des Marks, der Pia mater, sich einschiebt; hinter der Commissur findet sich zwar gleichfalls eine Fortsetzung der Pia mater zwischen beiden Seitenhälften eingeschoben, allein die Spalte ist nicht ausgebildet. In jeder Markhälfte wird der innere Raum von grauer Substanz eingenommen, welche im Groben die Form eines Halbmonds besitzt und an der man die vordere Abtheilung als Vorderhorn, die hintere als Hinterhorn bezeichnet. Aus der Spitze des Vorderhorns treten die vordern, aus der des Hinterhorns die hintern Nervenwurzeln zur Oberfläche des Marks. Rings um die graue Substanz herum liegt die weisse, welche beinahe durchweg aus longitudital verlaufenden Nervenfasern besteht. Theils von der grauen Substanz aus, theils von der Oberfläche des Markes her sieht man strah-

lenförmige Fortsätze in die weisse Substanz eintreten, welche zum grösseren Theil Gefässe zu kleinern, auch Nervenfasern bergen. Die Nervenzellen des Marks liegen alle in der grauen Substanz und zwar die grössten, mächtigsten derselben in der Spitze und im Seitentheil der Vorderhörner.

Soweit erlaube ich mir zur Orientirung Bekanntes zu rekapituliren. An jedem Querschnitte nun treten auch gewisse Spaltbildungen auf, welche zwar schon vielfach gesehen und selbst abgebildet worden sind, welche man indess wohl stets für Kunstprodukte angesehen und desshalb nicht besonders beachtet hat. Die Spalten laufen in der weissen Substanz meist strahlig, obwohl sie auch häufig sich verzweigen und anastomosiren; in der grauen Substanz sind sie dichter gedrängt und weniger regelmässig gelagert. Dagegen, dass diese Spalten Kunstprodukte seien, spricht mancherlei; sie sind stets scharf begränzt und von einer verdichteten Substanzschichte eingefasst, sie verlaufen stets in derselben gesetzmässigen Weise und fehlen auch dann nicht, wenn der Schnitt mit aller erdenkbaren Sorgfalt geführt ist. Sie erinnern zunächst auf das lebhafteste an ähnliche Spaltensysteme der Darmschleimhaut, von welchen ich der Gesellschaft früher einmal sprach und welche nichts anderes sind, als Lymphräume. Ich versuchte nun durch einen Einstich in das Mark jene Spalträume zu injiciren, und gleich die ersten Versuche gaben ein völlig befriedigendes Resultat. Ich erhielt Anfüllung eines zierlichen Netzes, das in der grauen Substanz ausnehmend dicht ist, während es in der weissen zwar minder dicht, dafür aber von grössern verzweigten Röhren gebildet wird. Hinsichtlich dieses injicirten Netzes stellte sich nun bald heraus, dass die Kanäle, aus denen es besteht, allenthalben Blutgefässe umgeben. Auch jene eben besprochenen Spalten lassen je in ihrem Innern Gefässe

erkennen, bald längs verlaufende, bald quer durchschnittene. Umgekehrt zeigte die genauere Beobachtung, dass jedes stärkere, ja selbst jedes feinere Blutgefäss die eigentliche Marksubstanz nicht unmittelbar berührt, sondern durch einen hellen Saum von ihr getrennt bleibt. Wir können sonach die fraglichen injicirten Räume als perivaskuläre Räume bezeichnen. Das Verhältniss der perivaskulären Räume zu den Gefässen lässt sich schon an nicht injicirten Organen erkennen, noch besser aber an solchen mit doppelter Injection und an Präparaten, die mit Höllensteinlösung injicirt waren. Die Blutgefässe haben ihre eigene bindegewebige Adventitia, diese aber steht mit der Wandung des umgebenden Kanales nicht in der geringsten Verbindung.

Wohin führen nun die Kanäle? Injicirt man das frische Rückenmark durch einen Einstich, so tritt die eingespritzte Masse einestheils am Querschnitt, anderntheils an der Oberfläche des Organes bald zum Vorschein. Der Austritt am Querschnitt erfolgt um die Stellen herum, an welchen grössere Blutgefässstämme durchschnitten sind, so besonders in der Umgebung der beiden Längsgefässe jederseits vom Centralkanal. Der Austritt an der Oberfläche des Marks erfolgt unter der Pia mater und in der vordern Längsspalte an einzelnen Punkten oder feinen Spalten; einmal unter der Pia angelangt, breitet sich aber die Masse rasch nach auf- und abwärts und nach den Seiten hin aus.

An Gehirndurchschnitten zeigen sich, ähnlich wie an den Rückenmarksdurchschnitten, alle Gefässe von einem hellen Saum umgeben. Um querdurchschnittene Gefässe bildet der Saum einen Ring, längs verlaufende Gefässe werden seitlich von demselben begleitet, so indess, dass die Gefässe häufig geschlängelt verlaufen, während der begränzende Saum gestreckt ist. Auch am Gehirn ist der das Gefäss umgebende Raum scharf von der Hirnsubstanz ab-

gesetzt und letztere steht mit der Adventitia des Blutgefässes in keiner Verbindung. Häufig sieht man daher auch an dünnen Schnitten das Blutgefäss aus seiner Höhle herausgefallen und letztere präsentirt sich sonach als einfaches Loch im Gewebe. Dass die fraglichen Erscheinungen nicht etwa nur von der Erhärtung des Gehirns durch Alkohol oder Chromsäure herrühre, das geht daraus hervor, dass man dieselben Bilder wie vom erhärteten, auch vom frischen Gehirn erhält. In dem letztern kann man, theils mit der Loupe, theils von blossem Auge, schon die Kanäle in der Umgebung der Blutgefässe wahrnehmen. Die Demonstration der perivaskulären Kanäle des Gehirns gelingt nun auch auf dem Wege der Injection. Im ganzen Bereich des Gehirns, besonders aber in den grauen Abschnitten, dringt auf dem Wege der Einstichsinjection die Masse in verzweigte Röhren ein, welche um die Blutgefässe herum liegen; die Weite dieser Röhren steigt und fällt mit der Weite der eingeschlossenen Blutgefässe, in der Regel ist ihr Durchmesser etwa dreimal so gross, als der Durchmesser des Gefässes. Die weitesten perivaskulären Röhren finden sich im Corpus striatum und unter der taenia semicircularis.

Es fragt sich nun, sind die perivaskulären Kanäle wirklich zum Lymphsystem gehörig? Ihre Vertheilung, ihr Mangel an einer selbstständig isolirbaren Wand spricht im Ganzen dafür, ja selbst ihr Verhalten zu den Blutgefässen erinnert an das analoge Verhalten von Lymphgefässen zu Blutgefässen in andern Organen. Immerhin wird es für ihre Natur nur entscheidend sein, wenn ihr Zusammenhang mit constatirten Lymphgefässen nachgewiesen wird. Als solche kennen wir die von Fohmann und von Fr. Arnold injicirten Lymphgefässe der Pia mater cerebri, welche in dieser Membran ausnehmend dichte Netze bilden. Dieselben sind leicht zu injiciren, wenn man dicht bei einem der

Blutgefässe der Pia einsticht; löst man die injicirten Membran ab und betrachtet jene bei schwacher Vergrösserung, so erkennt man, dass sie überall in ihrem Innern Blutgefässe bergen. Diese Lymphgefässe der Pia mater lassen sich nun wirklich von den perivaskulären Kanälen des Gehirns aus injiciren. Spritzt man nämlich Masse durch einen Einstich in die Hirnrinde, so tritt die Masse an einzelnen Punkten zur Oberfläche, breitet sich hier in vielfach confluirenden Strömen erst unter der Pia mater aus, dann aber tritt sie in die Kanäle der Pia selbst ein und schreitet in diesen vorwärts. Als Verbindungsglied zwischen den perivaskulären Kanälen des Gehirns und den Lymphkanälen der Pia mater erscheint sonach ein weites Lacunensystem, das zwischen der Pia mater und der Gehirnoberfläche liegt. Senkrechte Schnitte durch das Gehirn und seine Häute lassen diesen Zusammenhang der verschiedenen Flüssigkeit führenden Räume direct erkennen, sowie er aus der Injection erschliessbar ist. Beim Gehirn ebenso, wie beim Rückenmark, hängt die Pia mater nicht anders als durch die austretenden Blutgefässe mit dem unterliegenden Organ zusammen.

Während für das Gehirn ausführende Lymphgefässe demonstrirbar sind, scheinen sie für das Rückenmark zu fehlen, denn so wenig als einem meiner Vorgänger ist es mir gelungen, solche zu injiciren. Die Flüssigkeit der perivaskulären Kanäle des Rückenmarks hat daher nur einen indirecten Abfluss entweder unter der Pia durch und längs der grössern Längsgefässe nach dem Gehirn, oder durch die Pia hindurch nach dem Liquor cerebrospinalis.

Physiologisch bietet die besprochene Einrichtung der perivaskulären Kanäle mancherlei Interesse, einmal ist klar, dass die fraglichen Kanäle in erster Linie die Reservoirs für das ernährende Bluttranssudat sind, welches im Gehirn und Rückenmark nicht wie in andern Organen des Körpers

in einem quellungsfähigen Bindegewebe leichte Aufnahme findet. Sodann aber werden sie dadurch wichtig, dass sie, ähnlich der Cerebrospinalflüssigkeit selbst, die mechanische Einwirkung der Blutbewegung auf die nervösen Centraltheile mindern oder aufheben und eine directe Abhängigkeit zwischen sämmtlichen in Schädel und Rückenmarkshöhle vorhandenen Flüssigkeiten herstellen. Embryologisch ist es von besonderm Belang, dass das aus dem obersten Keimblatt hervorgehende centrale Nervensystem in Wirklichkeit nirgends mit Blutgefässen in Continuität steht, sondern diese ein ganz selbstständiges, mit der, dem mittlern Keimblatt angehörigen Pia mater verbundenes System bilden.

Aehnliche Einrichtungen, wie im Gehirn, scheinen auch in der Netzhaut des Auges sich zu finden.

In der Sitzung vom 17. Juni 1863 und vom 16. Merz 1864 berichtet Prof. His über seine in Verbindung mit Prof. Rütimeyer vorgenommenen Untersuchungen schweizerischer Schädelformen. Das Material, das den Untersuchungen zu Grunde lag, stammt theils aus alten Gräbern und Pfahlbauten, theils aus modernen Grabstätten und Beinhäusern. Von Sammlungen älterer Schädel sind vor Allem wichtig diejenige des Herrn Troyon in Lausanne, meist aus altburgundischen Gräbern stammend, diejenige des Solothurner Museum aus Gräbern des V. Jahrhunderts am Hochberg und bei Grenchen, und die kleine Sammlung von Pfahlbautenschädeln des Herrn Oberst Schwab in Biel. Einzelne werthvolle Stücke finden sich auch im Besitz der Herren Desor und Zschokke, sowie in den Museen von Bern und Zürich.

Die naturhistorische Sendung der untersuchten alten und modernen Schädel ergab vier Haupttypen, von welchen drei dolichocephal, einer brachycephal ist. Diese vier Ty-

pen wurden als Sion-Typus, Hochberg-Typus, Belair-Typus und Disentis-Typus unterschieden.

Der Sionschädel ist lang, breit, mit mächtigem, kuglig gerundetem Hinterhaupt, schwach hervortretenden Parietalhöckern und gerundetem Scheitel (ohne Sagittalkrista). Die Augbraunenbogen sind stark entwickelt, die Nasenwurzel tief eingesetzt, die Augenhöhlen niedrig, die Jochbogen breit.

Der Hohbergschädel ist sehr lang und schmal, das Hinterhaupt lang, pyramidal zugespitzt; die Scheitelhöcker sind verstrichen, die Sagittalkrista stark entwickelt, die Schädelhöhe ist meist grösser als die Breite; das Gesicht ist lang und schmal, über der Nasenwurzel bilden die zusammenfliessenden Augbraunenbogen einen starken mittlern Wulst, die Augenhöhlenöffnungen sind hoch.

Der Belairschädel ist nur mässig dolichocephal, besitzt gleichfalls einen winklig abgesetzten Hinterkopf, niedrige Stirn, breiten, flachen Scheitel, ohne Crista sagittalis. Das Gesicht ist breit, die Augbraunenbogen fehlen, der Nasenrücken bildet mit der Stirnfläche nur einen geringen Winkel.

Der Disentisschädel ist kurz und breit, beinahe cubisch, sein Hinterhaupt fällt fast senkrecht ab, die Scheitelhöcker sind stark entwickelt, die Sagittalcrista nur mässig, die Augbraunenbogen sind schwach, die Nasenwurzel wenig eingezogen.

Die Mittelmaasse der vier Schädelformen sind folgende:

Absolute Maasse.	Länge.	Höhe.	Gr. Breite.	Hinter-haupt-Länge.
Sion-Typus . .	187.7	140.6	144.8	86.5
Hohberg-Typus	192.0	140.7	135.8	92.5
Belair-Typus	181.8	131.4	134.2	—
Disentis-Typus	170.9	139.6	147.6	75.7

Verhältniss-Zahlen.	H.: L.	Br.: L.	H.: Br.	Hhl.: L.
Sion-Typus . . .	74.9	77.2	97.1	46.1
Hohberg-Typus .	73.3	70.7	103.6	48.2
Belair-Typus . .	72.3	73.8	97.9	—
Disentis-Typus .	81.8	86.5	94.6	44.4

Von diesen vier Formen reicht die Sionform unzweifelhaft schon in die vorrömische Zeit hinauf; nicht nur gehören ihm fast alle bekannt gewordenen Schädel aus althelvetischen Gräbern an, sondern auch die wenigen unzweifelhaft alten Pfahlbautenschädel, die man bis dahin gefunden hat.

Weiterhin hat sich aber die Sionform durch alle nachfolgenden Zeiten bis auf unsere erhalten; in der West- und Mittelschweiz spielt sie heute eine mehr untergeordnete Rolle; etwas reichlicher dagegen findet sie sich in der Ostschweiz und besonders in gewissen Theilen des Cant. Graubündten. Es scheint diese Form die alt-helvetische und zugleich auch die alt-rhätische*) zu sein.

Die Hohbergform tritt mit Sicherheit erst in den römischen und nachrömischen Gräbern auf, in erstern in verhältnissmässig bedeutender Reichlichkeit; sie stimmt so viel bekannt völlig mit der alt-römischen Form überein und scheint sonach erst durch die Römer importirt.

Die Belairform, bis jetzt nur in wenigen Vertretern bekannt, hat sich in der Schweiz nur in alt-burgundischen Grabstätten gefunden und scheint sonach burgundischen Ursprung zu haben.

Wie weit die Disentisform historisch hinaufreicht, ist schwer zu sagen; einige wenige Funde lassen vermuthen, auch sie haben schon in vorrömischen Zeiten sich gefun-

---

*) Ueber die Bedeutung der Sionform als alt-rhätische vergl. die Verhandl. der schweiz. naturf. Gesellschaft in Zürich, 1864.

den und man könnte darum im Anschluss an manche neuern Theorien behaupten, sie sei die Form der vorceltischen Ureinwohner des Landes; indess sind die Funde vorrömischer Disentisschädel noch zu vereinzelnt und unsicher, um solch weitgehende Schlüsse zu begründen. Gegenwärtig ist die Disentisform von allen Schädelformen der Schweiz bei Weitem die verbreitetste, besonders in der Mittel- und Westschweiz umfasst sie über ²/₃ der Bevölkerung. Diese Form findet sich aber auch sehr verbreitet im südlichen Deutschland, und da bekanntlich die Bevölkerung der West- und Mittelschweiz zum grossen Theil von den im V. Jahrhundert in's Land eingefallenen Alemannen abstammt, so ist anzunehmen, dass auch die so grosse Verbreitung der Disentisform in der Schweiz erst von dieser Periode an sich datirt.

Die Annahme von Retzius und von v. Bær, dass die kurzköpfige Disentisform die ursprünglich rhätische Form sei, lässt sich nach den von Prof. His in Bündten selbst vorgenommenen Untersuchungen nicht begründen; in Graubündten nämlich kommt diese Form sparsamer vor, als in der westlichen Schweiz; an einzelnen Orten tritt sie ungefähr zu gleichen Theilen mit der Sionform auf, an andern dagegen tritt sie hinter dieser stark zurück; da wo sie reichlicher auftritt, lässt sich auch historisch deutsche Einwanderung nachweisen, während für die Einwanderung des Sionelementes wenig sich vorbringen lässt. Es scheint sonach auch in Graubündten die Sionform von der ältern, die Disentisform von der nachträglich eingewanderten Bevölkerung herzurühren.

Mischformen kommen zwischen den typischen Formen genugsam vor, in der Regel lassen sich dieselben bei einiger Uebung leicht auf ihre constituirenden Formen reduciren; am reichlichsten natürlich finden sich die Sion-Disentis-Mischlinge und Hohberg-Disentis-Mischlinge, seltener

die übrigen Bastardformen. Indess ist bemerkenswerth, dass in der Regel diese Mischformen auch in den modernen Beinhäusern hinter den reinen Formen zurücktreten. Es muss also den typischen Formen eine Zähigkeit innewohnen, die deren Charakter trotz aller Vermischung immer wieder zur Geltung bringt.

CHEMIE.

Ueber die nächste Ursache der alkalischen Gährung des Menschenharnes.

Von C. F. Schönbein.

Meines Wissens wird angenommen, dass es der Blasenschleim sei, welcher den im Urin enthaltenen Harnstoff zur Wasseraufnahme bestimme und dadurch die alkalische Gährung jener Flüssigkeit verursache. Da aber nach meinen eigenen und den Erfahrungen anderer Chemiker der normale Harn bei gewöhnlicher Temperatur oft wochenlang stehen muss, bevor er seine Sauerheit verliert und alkalisch wird, so liess mich dieser Umstand vermuthen, dass der besagte Schleim als solcher die ihm zugeschriebene Wirkung entweder gar nicht oder doch nur in einem sehr schwachen Grade hervorzubringen vermöge und es daher eine andere, in dem Harn allmählig sich bildende Materie sei, welche bei der alkalischen Gährung des Urins die Hauptrolle spiele.

In meiner letzten Mittheilung über den menschlichen Harn ist gezeigt worden, dass derselbe noch unter Beibehaltung seiner Sauerheit nach längerem Stehen nitrithaltig werde und die Bildung des salpetrichtsauren Salzes die Folge einer reducirenden Wirkung sei, welche die im Harn entstehenden Pilze auf das in ihm schon ursprünglich enthaltene Nitrat hervorbringen, und da der Harn erst dann

alkalisch wird, nachdem in ihm die besagten Organismen reichlich gebildet sind, so musste ich es für wahrscheinlich halten, dass die Letztern es seien, welche auch die alkalische Gährung des Harnes einleiten. Und die über diesen Gegenstand von mir angestellten Untersuchungen haben zu Ergebnissen geführt, welche an der Richtigkeit dieser Vermuthung kaum zweifeln lassen, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Der Bodensatz eines alten und stark alkalisch gewordenen Harnes, dem grössern Theile nach aus Pilzmaterie bestehend, wurde so lange mit Wasser ausgewaschen und geschlemmt, bis er nicht nur von seinen löslichen Salzen, sondern auch von den übrigen in ihm noch vorhandenen festen Materien (Harnsäure, deren Salzen u. s. w.) so gut als völlig befreit war und unter dem Mikroscop ein Haufwerk fadenförmiger Pilze darstellte. Selbstverständlich reagirte diese organisirte Substanz weder sauer noch alkalisch, wie sie auch nicht den geringsten Geruch zeigte.

Wurden die so behandelten Pilze mit verhältnissmässig kleinen Mengen frisch gelassenen und deutlichst sauer reagirenden Harnes übergossen, so kam schon nach wenigen Minuten der bekannte urinose Geruch des gefaulten Urines zum Vorschein und führte man von Minute zu Minute einen Streifen blauen Lakmuspapieres in die so beumständete Flüssigkeit ein, so sah man deren Sauerheit rasch sich vermindern und nach kurzer Zeit nicht nur gänzlich verschwinden, sondern den Harn alkalisch reagiren, während der urinose Geruch immer stärker sich entwickelte. Versteht sich von selbst, dass die beschriebenen Veränderungen um so früher bemerklich werden, je kleiner die Menge des Harnes im Verhältniss zu derjenigen des bei dem Versuch angewendeten Pilzstoffes ist. Bedeckt man Letztern in einem kleinen Fläschchen nur mit so viel frischem Harn, als eben nöthig ist, um denselben stark an-

zunetzen, so wird ein in dem Versuchsgefäss aufgehangener Streifen schwach gerötheten Lakmus- oder gelben Curcumapapieres schon nach 20 — 25 Minuten der Erstere gebläut, der Letztere gebräunt erscheinen in Folge des unter diesen Umständen in dem Harne gebildeten und aus ihm verdampften kohlensauren Ammoniakes.

Rascher noch werden diese Reactionen erhalten, wenn man auf einem flachen Uhrschälchen die Pilzmaterie mit Harn annetzt und darüber ein gleiches Schälchen legt, an dessen Innenseite ein feuchtes Stück schwach gerötheten Lakmus- oder gelben Curcumapapieres haftet, unter welchen Umständen ich diese Reagenspapiere schon nach 6 bis 8 Minuten sich bläuen oder bräunen sah. Ein solches Verhalten der Pilzmaterie zum frischen Harn liess vermuthen, dass dieselbe auch den reinen in Wasser gelösten Harnstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in kohlensaures Ammoniak überführen werde, was in Wirklichkeit auch geschieht.

Wird auf einem Uhrschälchen die Pilzmaterie mit der besagten Harnstofflösung angenetzt und bedeckt man sofort dasselbe mit einem andern Schälchen, in welchem die vorhin genannten Reagenspapiere liegen, so wird schon nach wenigen Minuten das Eine sich zu bläuen, das Andere zu bräunen anfangen, und stellt man den gleichen Versuch in einem kleinen verschlossenen Fläschchen an, so ist dasselbe schon nach einer Viertelstunde mit einem deutlichen Ammoniakgeruch erfüllt, der aber durchaus nichts Urinoses an sich hat. Die allereinfachste Art, von der fermentartigen Wirksamkeit der Harnpilze sich zu überzeugen, besteht darin, dass man hievon eine kleine Menge auf ein mit wässriger Harnstofflösung getränktes Stück gelben Curcuma- oder gerötheten Lakmuspapieres bringt, unter welchen Umständen schon nach Verlauf weniger Sekunden Ersteres einen deutlich braunen, Letzteres einen blauen Fleck

da zeigt, wo die Pilzmaterie aufgelegen hatte, aus welcher Thatsache erhellt, dass die Umsetzung des wässrigen Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak in dem Augenblicke beginnt, wo die Pilzmaterie mit dem Caramid und Wasser in Berührung tritt. Selbstverständlich verhalten sich in gleicher Weise auch die mit frischem Harn getränkten Reagenspapiere zu den Harnpilzen, mit dem Unterschiede jedoch, dass in diesem Falle die alkalische Reaction nicht so rasch wie in dem Vorigen eintritt.

Die Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen der frische normale Harn die ammoniakalische Reaction später zeigt, als diess die reine Harnstofflösung thut, erklärt sich einfach aus der ursprünglichen Sauerheit der erstgenannten Flüssigkeit. In beiden Fällen entsteht sicherlich beim Zusammentreffen des Harnstoffes mit der Pilzmaterie sofort auch kohlensaures Ammoniak, welches Salz im Harn aber erst dann auftreten kann, wenn die Säure dieser Flüssigkeit durch das entstandene Ammoniak vollständig gesättiget ist.

Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich nun, dass die Materie der Harnpilze in einem hohen Grade das Vermögen besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur den Harnstoff zu bestimmen, mit Wasser rasch in kohlensaures Ammoniak sich umzusetzen, wesshalb wir auch die besagte Materie, dem Harnstoffe gegenüber, als eines der wirksamsten Fermente betrachten und annehmen dürfen, dass eben sie es sei, welche die alkalische Gährung des Harnes einleite. In welcher Weise die Pilze den Harnstoff und das Wasser zu dieser chemischen Thätigkeit anregen, weiss ich eben so wenig anzugeben, als ich zu sagen vermag, wesshalb überhaupt die Fermente Gährungen veranlassen oder warum durch die blosse Gegenwart des Aldehydes das Cyan bestimmt wird, mit Wasser zu Oxamid zusammen zu treten.

Wohlbekannt ist, dass gefaulter Harn zu frischem gefügt die alkalische Gährung des Letztern beschleunige und die unrein gehaltenen Nachttöpfe die gleiche Wirkung hervorbringen, welche Thatsache ihre Erklärung in der Annahme findet, dass in beiden Fällen auch wieder die Pilzmaterie die erwähnte Veränderung des Harnes verursacht.

Schon vor einiger Zeit habe ich auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass allen bis jetzt bekannt gewordenen Fermenten das Vermögen zukomme, das Wasserstoffsuperoxid in Sauerstoff und Wasser zu zerlegen, und ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass auch die Materie der Harnpilze keine Ausnahme von der Regel macht, indem dadurch HO_2 ziemlich lebhaft katalysirt wird. Ebenso ist früher von mir die allgemeine Thatsache hervorgehoben worden, dass Jedes der bekannten Fermente, durch irgend ein Mittel einmal seines gährungserregenden Vermögens beraubt, auch nicht mehr die Fähigkeit besitze, das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen. So verhält es sich nun auch mit der besagten Pilzmaterie, welche mit kochendem Wasser nur wenige Augenblicke in Berührung gelassen, hierdurch wie ihre Fähigkeit, den Harnstoff in kohlensaures Ammoniak überzuführen, so auch das Vermögen verliert, HO_2 zu katalysiren, welche Thatsachen es in einem hohem Grade wahrscheinlich machen, dass den beiden erwähnten Wirkungsweisen der Fermente die gleiche Ursache unterliege, eine Ansicht, welche ich schon früher ausgesprochen habe und von der ich glaube, dass sie der Beachtung des wissenschaftlichen Chemikers nicht ganz unwerth sei, wie dunkel uns auch dermalen noch der causale Zusammenhang zwischen den beiden erwähnten Wirksamkeiten erscheinen muss.

Schliesslich will ich noch einige Bemerkungen über den urinosen Geruch machen, welcher bei der alkalischen Gährung des Harnes zum Vorschein kommt und dessen Ur-

sache, wie ich glaube, noch nicht völlig erkannt ist. Dass derselbe nicht blos von kohlensaurem Ammoniak herrühre, geht schon daraus hervor, dass der Geruch dieses Salzes im Zustande der Reinheit nicht vollkommen demjenigen des gefaulten Harnes gleicht, und dieselbe Folgerung lässt sich aus dem Umstande ziehen, dass ammoniakalisch gewordener Harn, auch nachdem er mit einer Säure z. B. SO_3 gesättiget worden, immer noch einen eigenthümlichen Geruch zeigt, verschieden von demjenigen des gleichen Harnes, welcher nicht neutralisirt worden. Es kann desshalb kein Zweifel darüber walten, dass der urinose Geruch des gefaulten Harnes ein gemischter sei, theils von Ammoniak, theils von einer andern (vielleicht mehreren) flüchtigen Materie herrührend, die, wie das kohlensaure Ammoniak selbst, das Zersetzungserzeugniss irgend einer schon im frischen Harn enthaltenen Substanz ist und gleichzeitig mit dem Harnstoff zerlegt wird. Ich halte es für wahrscheinlich, dass die fragliche Materie eine schwefelhaltige Verbindung sei und zwar desshalb, weil Papierstreifen mit einer Blei- oder Silbersalzlösung getränkt und in einer Flasche aufgehangen, worin stark alkalisch gewordener Harn u. s. w. neutralisirt worden, sich bald deutlich bräunen. Vergleicht man nun mit Bezug auf Geruch und chemisches Verhalten die in Rede stehende Materie mit derjenigen, welche beim Schütteln des frischen Harnes mit amalgamirten Zinkspähnen zum Vorschein kommt (man sehe meine Abhandlung: „Ein Beitrag zur nähern Kenntniss des menschlichen Harnes"), so kann man kaum umhin, beide für die gleiche Substanz zu halten und desshalb zu vermuthen, dass die übel riechende Materie aus der Zersetzung eines schwefelhaltigen organischen Harnbestandtheiles hervorgehe, auf dessen Vorhandensein früher schon Städeler u. A. m., in neuerer Zeit auch Pettenkofer und Voit aufmerksam gemacht haben, ohne dass es aber diesen Che-

mikern bis jetzt gelungen zu sein scheint, die chemische Zusammensetzung der fraglichen Substanz genau zu bestimmen.

Ob nun dieser schwefelhaltige Harnbestandtheil ebenfalls durch eine fermentartige Einwirkung der Harnpilze zerlegt werde, d. h. ähnlich dem Harnstoff eine Art von Gährung erleide, oder ob das in Folge der Zersetzung des letztgenannten Körpers auftretende kohlensaure Ammoniak im Entstehungsmomente auf den besagten Bestandtheil einwirke, oder auf welche andere Weise die übelriechende Materie in dem gleichen Augenblick entstehe, wo der wässrig gelöste Harnstoff des Urins in kohlensaures Ammoniak umgesetzt wird, darüber lässt sich dermalen noch Nichts sagen und kann diese Dunkelheit des Gegenstandes nur durch weitergehende Untersuchungen aufgehellt werden.

PALÆONTOLOGIE.

Neue Beiträge zur Kenntniss des Torfschweins.

Von Prof. L. RÜTIMEYER.

Seit meinen ersten Angaben über die Anwesenheit von zwei unter sich wesentlich verschiedenen Formen des Schweines in den ältesten Pfahlbauten der Schweiz (1860, Untersuchung der Thierreste aus den Pfahlbauten) und seit der zoologischen Darstellung der neuen, unter dem Namen des Torfschweins aufgestellten Form (1861, Fauna der Pfahlbauten) ist die Frage über die Quellen der europäischen Raçen des Schweins vielfach besprochen worden. Vorerst mehrten sich in und ausserhalb der Schweiz die Zeugnisse für das Dasein des Torfschweins in so reichlichem Maass, dass jetzt wohl alle die anfänglich geäusserten Zweifel an seiner Verschiedenheit vom Wildschwein als verschwunden zu betrachten sind. Ich selbst hatte durch vielfältige Zusendungen von Knochensammlungen nicht minder reichliche Gelegenheit, meine frühern Angaben zu bestätigen und zu vervollständigen, so dass ich jetzt im Falle wäre, weit werthvollere Belegstücke für dieselben aufzuführen, als diess noch in den Tafeln zur Fauna der Pfahlbauten möglich war.

Das Interesse, welches die Thierwelt dieser alten Periode gefunden hat, mag es daher rechtfertigen, wenn ich diese neuen Materialien hier wenigstens bespreche, obschon

ich der gegenwärtigen Mittheilung keine Abbildungen beifügen kann.

Den wichtigsten Beitrag erhielt indess dieser Gegenstand durch die Veröffentlichung der „Vorstudien zur Geschichte und Zucht der Hausthiere, zunächst am Schweineschädel", von *Hermann von Nathusius* (Berlin 1864), unbedingt die sorgfältigste, vollständigste und auch in Bezug auf Darstellung glänzendste osteologische Monographie, die bisher irgend einem Hausthiere zu Theil geworden ist. Niemand war auch mehr berufen, den heutigen Stand unseres Wissens über Geschichte und Zucht von Hausthieren darzulegen, als der Verfasser der genannten Schrift, der „aus Neigung Zoolog, nach Beruf Thierzüchter", sowohl an objectivem Material als an Litteratur und eigner Erfahrung in diesem Gebiet wohl über die reichsten Hülfsmittel verfügt, die gegenwärtig irgend einem Einzelnen zu Gebote stehen.

Obschon es nicht in meinem Plane liegen kann, über diese durch treffliche Methode so sehr als durch Vollständigkeit ausgezeichnete Arbeit, welche jedem Zoologen die wesentlichsten Dienste leisten wird, einen Bericht zu geben oder ein Urtheil zu fällen, so mag es doch am Platze sein, auf die wichtigsten Resultate derselben hier aufmerksam zu machen und meine seitherigen Erfahrungen auf dem behandelten Gebiet beizufügen, um so mehr, da ich mich im Stande sehe, einige der wesentlichen Lücken, welche die sehr fragmentaren Ueberreste des Torfschweines in der Kenntniss dieses Thiers auch Nathusius gelassen haben, theilweise auszufüllen.

Der einleitende Abschnitt über Entwicklung und Wachsthum des Schweineschädels bietet schon eine Menge der werthvollsten Resultate, welche vollkommen neu sind, und Gesichtspunkte, welche bei jeden künftigen ähnlichen Arbeiten nicht vernachlässigt werden dürfen. Die Untersu-

chung des Zeitpunkts, in welchem am Skelet nicht nur etwa die Merkmale der Raçen, sondern geradezu diejenigen der Species und des Genus auftreten, kann die fruchtbarsten Folgen haben, und es ist kaum zu zweifeln, dass ähnliche Wirkungen, wie Nathusius für die Schädelform gewisser Schweineraçen aus ihrer Trächtigkeitsdauer ableiten konnte, sich auch unter wilden Thieren werden auffinden lassen; ja es frägt sich, ob nicht gerade solche Verhältnisse, zur Norm gewordene Frühreife oder Spätreife der Jungen, in vielen Fällen die Quelle sein könnten von gewissen Schlägen und Raçen, die auch unter wilden Thieren schon hier und da bemerkt worden sind.

Wie wichtig die specielle und schrittweise Verfolgung des Wachsthums jedes einzelnen Knochens oder gewisser Partieen des Schädels, wie sie Nathusius am Schwein durchführt, für die Beurtheilung der schliesslichen Schädelform sein müsse, scheint so einleuchtend, dass wir uns Angesichts der Früchte dieser Untersuchung, welche im Verlauf der Nathusius'schen Schrift so reichlich zu Tag treten, verwundern müssen, dass dies in Wahrheit die erste methodische Arbeit über Schädelbildung ist, welche sich auf eine bestimmte Species beschränkt. Möchten nur bald fernere ähnliche Arbeiten nachfolgen; denn dass dieselbe Arbeit, wenn auch nicht für jede Species, so doch für Speciesgruppen von gemeinsamem Gepräge wiederholt werden muss, leuchtet eben so gut ein, als dass sich auch hieraus für Motivirung mancher Species- oder Genus-Merkmale, die schon hier und da als arrêts oder als excès de développement beurtheilt wurden, die werthvollsten Anhaltspunkte werden gewinnen lassen.

Auch die von Nathusius angewendete Art der Messung des Schweineschädels kann Niemand bereitwilliger anerkennen als ich, den die unglückliche Sitte der Pfahlbauern, ihre Schlachtthiere so gründlich auszunützen, nöthigte, alle

diejenigen Messungen aufzusuchen, welche sich auf die grösste Zahl der erhaltenen Schädelfragmente anwenden liessen. Eine einzige Messung, die Nathusius vorschlägt, scheint mir mit Recht anfechtbar zu sein; es ist dies die Position 18 seiner Tabelle, d. h. die Messung der Querachse des Gesichts an seiner engsten Stelle, die sehr unbequem scheint, weil kein Cirkel von dieser Stelle weggenommen werden kann, ohne vor der Ablesung geöffnet zu werden; auch die Position 20 scheint etwas unsicher wegen der in eine oft lange Spitze sich verjüngenden Stelle, in welcher das Stirnbein in Berührung mit dem Oberkiefer tritt.

Die physiologische Motivirung der Schädelmodificationen durch die Wirkung der Zähmung oder vielmehr der veränderten Ernährung, welche sehr einlässlich und, was besonders werthvoll ist, auch durch directes Experiment bestätigt, was ich in pag. 179 und 188 der Fauna der Pfahlbauten nur anzudeuten wagte, wird nicht minder als schon die oben bezeichneten Gesichtspunkte auf mancherlei analoge Veränderungen des als normal betrachteten Typus ein Licht werfen, die sich sowohl an zahmen als an wilden Thieren bemerken lassen. Sie dient in hohem Maasse dazu, die Formen des Skeletes nicht mehr, wie so häufig geschah, als fertige und starre Gebilde, etwa wie Crystalle, erscheinen zu lassen, sondern als etwas Bewegliches, Werdendes und in steter Beziehung zu den umgebenden Verhältnissen Stehendes, kurz als etwas Organisches oder Lebendes.

Wird auch durch diese Betrachtungsweise die Arbeit des systematischen Zoologen bedeutend schwieriger, und öffnen sich einer solchen physiologischen Beurtheilung selbst mancherlei Gefahren von Abwegen, so kann dabei unser Urtheil über die Gestaltung der beobachteten Formen nur gewinnen.

Hier ist der Platz zu gestehen, dass ich auch mit der Taxirung der Geschlechtsunterschiede am Schweineschädel, wie sie Nathusius gibt, vollkommen einverstanden bin, und namentlich meine Angabe, dass die Stärke der Basalwarze an der Aussenfläche der Molaren einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung des Geschlechts biete, schon seit einiger Zeit als irrthümlich erkannt habe. Auch in Bezug auf die Ausdehnung (Höhe und Länge) der Intermaxilla gebe ich gern zu, dass sie als procentischer Theil der Schädellänge ihren Werth für sexuelle Unterscheidung verliert, wenn auch die absoluten Maasse derselben an männlichen Thieren stets unzweideutige grössere Beträge liefern als beim weiblichen.

Von besonderem Interesse sind auch die Erfahrungen von Nathusius über den Einfluss der Ernährung auf den Bau der Zähne und die Stärke ihres Emailüberzuges. Wenn man sie auf das Torfschwein in seiner wohl ausgeprägten Form anwendet, so würden sie ebensowohl auf wilden oder halbwilden Zustand, als auf günstige Ernährung schliessen lassen.

Zum ersten Mal finden wir nun in der Schrift von Nathusius eine einlässliche Darstellung des sogenannten Siamschweines, welches trotz seines seit Jahrhunderten geübten Einflusses auf die europäischen Hausthiere doch so lange apokryph geblieben ist; und es ist kein kleiner Gewinn, dass neben den vielen theilweise schon früher beobachteten Merkmalen dieses Thieres, die sich zum grössern Theile als blosse Wirkung der Züchtung herausstellen, doch auch solche aufgefunden werden konnten, welche mit voller Sicherheit als ausserhalb der Culturwirkung stehend und demnach als Eigenthümlichkeiten der Species gelten können, wie die Form des Thränenbeins und die Stellung der Zahnreihen.

Diese sorgfältige Abwägung aller Einflüsse von Zucht

und Ernährung konnte auch allein zu dem so wichtigen Resultate führen, dass alle bis jetzt bekannten Hausschweine zu der Raçe des Wildschweins oder des indischen Schweines gehören oder Mischformen zwischen diesen beiden bilden, ein Ergebniss, das weiterhin so formulirt werden kann, dass von allen bisher bekannt gewordenen altweltlichen wilden Species des Schweins nur zwei als Stammformen der zahmen Raçen zu betrachten seien, einmal das europäische Wildschwein, und zweitens die noch unbekannte Stammform des indischen Hausschweines.

Wie ich es in einer frühern Arbeit schon mit Bestimmtheit ausgesprochen, fallen somit auch nach den Ansichten von Nathusius die Africa eigenthümlich zukommenden Arten von wilden Schweinen bei dieser Frage ausser allen Betracht, und es handelt sich zur Vervollständigung unserer Kenntniss über die Quellen dieses Hausthiers namentlich noch darum, einmal die localen Raçen des europäischen Wildschweines genauer kennen zu lernen, besonders aber die Stammform des sogenannten Siamschweines mit Bestimmtheit aufzufinden. Dass Nathusius bei der Uebersicht über die von den Autoren aufgeführten zahlreichen Arten von wilden Schweinen des Ostrands von Asien nicht zu so weiten Reductionen gegangen ist, wie ich in meiner frühern Arbeit, wo mir nur die sehr ungenügenden Abbildungen in Schinz' Monographie zu Gebote standen, sehe ich, seitdem ich die in Leiden aufgestellten Schädel jener Wildschweine untersuchen konnte, als vollkommen gerechtfertigt an; ob nun das Bindeschwein der Südseeinseln, wozu wohl mit allem Recht die aus Timor und Japan aufgeführten wilden Formen gefügt werden, wirklich als Stammrest des Siamschweins zu betrachten sei, würde wohl ein Besuch von Nathusius in Leiden am besten entscheiden können. Dass Sus barbatus von Borneo ausser Betracht fällt, leidet wohl von vornhin keinen Zweifel; und für Sus ver-

rucosus kann ich dies mit Hülfe einer Anzahl von Schädeln, die in neuerer Zeit in meinen Besitz gekommen sind, mit eben so grosser Bestimmtheit versichern, wie Nathusius. Einige Bemerkungen hierüber werden unten folgen.

Nicht weniger wichtig als der Nachweis jener zwei nun ferner zu verfolgenden Stammraçen selbst ist aber der Beleg, dass noch sehr kleine Theile indischen Blutes sich im Schädel und Gebiss gekreuzter Thiere unverkennbar ausprägen, und mit einer weit grössern Zähigkeit ihre Spuren hinterlassen, als irgend welche der äussern bisher zur Raçenzeichnung für wichtig erachteten Merkmale, wie Grösse, Körperform, Farbe, Haarkleid, Form der Ohren. Wer erinnert sich nicht bei dieser neuen Bestätigung von Grundsätzen, auf welchen ja auch ähnliche Untersuchungen an andern Hausthieren, sowie die ganze neuere anatomische Anthropologie ausschliesslich fussen, an die Urtheile Cuviers hierüber, die so lange von derartigen Arbeiten zurückschreckten. (En général les formes des os varient peu; leurs connections, leurs articulations, la forme des grandes dents molaires ne varient jamais. Discours sur les révolutions du globe.) Und doch widerspricht dieses Urtheil den heutigen Ergebnissen keineswegs; auch jetzt erscheint eben das Skelet als dasjenige Organ, welches einmal erhaltene Formen am zähesten bewahrt, so sehr, dass selbst bei Kreuzungen zwei zusammenwirkende Factoren nicht eine dritte neue Form erzeugen, sondern neben einander fortexistiren; man möchte sagen, es sei die Kreuzung in ihrem Erfolg auf das Skelet einer mechanischen, nicht einer chemischen Mengung zu vergleichen. Und dass es nun heutzutage möglich wird, diese beiden Factoren in dem Mischproduct wieder herauszulesen, dürfen wir am Ende so hoch nicht anschlagen; auf manchem Gebiete der beschreibenden Naturgeschichte hat die Beobachtung seit Cuvier's Zeiten an Schärfe noch mehr gewonnen, als in der

Osteologie. Um so mehr dürfen wir uns freuen, diese Voraussetzungen aller neueren Schädelstudien auf immer breiterer Basis bestätigt zu sehen. Allein auch diese neue Anwendung der Kenntniss der organischen Form, gewissermaassen als wirksames Reagens selbst auf complicirte und durch lange Zeiträume hindurch fort und fort modificirte Combinationen, beweist wieder, wie irrig es ist, selbst in den starrsten, dem unorganischen Zustand am nächsten stehenden Theilen des Körpers die Form als etwas unbewegliches, ich möchte sagen brüchiges zu betrachten, wie dies die Osteologie lange gethan hat. Die Arbeiten von Nathusius belegen von Neuem, dass hier Zähigkeit die Schmiegsamkeit nicht ausschliesst.

Die Früchte dieser Methode der Schädeluntersuchung sind denn auch bei Nathusius reichlich ausgefallen. Nicht nur gelang es, aus dem Wirrwarr von Formen des heutigen zahmen Schweins die schon genannten Grenzformen herauszufinden, sondern auch den Mischproducten ihre Stelle anzuweisen. Abgesehen von den meisten englischen und norddeutschen Culturraçen, welche, historisch, zwar in sehr verschiedenen Graden, aber doch durchweg auf das chinesische Schwein als den einen Factor zurückweisen, ergiebt es sich, dass auch die seit dem classischen Alterthum bis auf den heutigen Tag an den Küsten des Mittelmeeres gehaltene Form des zahmen Schweins eine Mischform ist, erzeugt aus der chinesischen und der in Europa einheimischen; „es ist unzweifelhaft", sagt Nathusius, „dass dieses romanische Schwein bei uns jetzt ganz identisch hergestellt wird durch Kreuzung des gemeinen, dem Wildschwein ähnlichen Hausschweins mit dem ächten indischen Hausschwein, oder auch mit den englischen Formen, welche durch wiederholte Kreuzung englischer Landschläge mit dem indischen entstanden sind."

Der Name romanisches Schwein gewinnt denn auch

für diese Form eine neue und unerwartete Bedeutung, da Nathusius nachweist, dass dieser selbe Schlag mit den noch heute erzeugbaren Zügen bereits von den alten Römern erzogen wurde. Zu der Statuette von Portici, welche Nathusius abbildet, lassen sich übrigens noch eine Anzahl von Pendants aufführen. Obschon ich in der Beurtheilung der äussern Form dieser Thiere mir kein Urtheil zugestehe, so scheinen doch die in Paestum gefundenen und auf griechische Zeit zurückgeführten Terracotten des Hausschweins, welche Panofka abbildet (Terracotten des kön. Museums in Berlin, 1842, Taf. LVII—LX), mit der aus Portici erhaltenen Form identisch zu sein; das Alter dieser Kreuzung scheint hiedurch vielleicht zunächst auch auf die hellenische Zeit zurückgeführt zu werden.

Allein das gleiche romanische Schwein findet sich nicht nur an den althistorischen Küsten des Mittelmeeres, sondern auch diesseits der Alpen in den Bergthälern der Schweiz; Nathusius bestätigt des Vollkommensten meine Vermuthung, dass das von mir beschriebene Bündnerschwein ebenfalls in Beziehung zu dem indischen Hausschwein stehe, ja er nennt das sogenannte englische Halbblutschwein der Landwirthe geradezu identisch mit dem romanischen und dem Bündnerschwein.

Eine noch nähere Beziehung besteht nach Nathusius zwischen dem indischen Hausschwein und dem das südöstliche Europa bewohnenden krausen oder Ungarschwein, dem Nathusius sogar alle Verwandtschaft mit den europäischen Species abspricht, da es in allen wesentlichen osteologischen Merkmalen dem indischen Hausthier ähnlich sei.

Wir gelangen hiemit an das Torfschwein, das ich seiner Zeit in nahe Beziehung zu dem ungarischen, und in noch nähere zu demjenigen von Graubünden oder dem romanischen Schwein gestellt, und in welchem ich ebenfalls

einen Antheil indischen Blutes vermuthet hatte, bevor dieser letztere Factor in den zwei verglichenen Formen mit der Evidenz erwiesen war, die wir den ausgedehnten Untersuchungen von Nathusius verdanken.

In Bezug auf dieses Thier erinnere ich hier nur kurz an die Schlussfolgerungen, zu welchen mich die Untersuchung seiner zwar sehr zahlreichen, aber sehr fragmentaren Ueberreste geführt hatten. Ich glaubte annehmen zu dürfen, dass dasselbe im Steinalter in der Schweiz als wildes Thier gelebt habe, dass es aber als solches in dieser Gegend schon vor der historischen Periode erloschen und dafür in den zahmen Zustand übergegangen sei, in welchem es während der ganzen Folgezeit und bis auf die Gegenwart sich erhalten hat, während ein dem Wildschwein ähnliches Hausschwein, zwar sporadisch in älteren Pfahlbauten auftretend, doch wesentlich erst in den späten Bauten der westlichen Schweiz auftrat. (Untersuchung der Thierreste pag. 34 u. f., pag. 65. Fauna der Pfahlbauten pag. 51 u. f., 120 u. f., 163.)

Ein an Grösse hinter dem Torfschwein noch zurückbleibender sehr kleiner Schlag von Hausthieren, der sich in Morges, bei Neuveville, allein auch in Ablagerungen aus historischer Zeit vorfand (Engewald, Chavannes), liess mich ferner, obschon ich ihn nicht vom Torfschwein trennte, doch eine neue Einwirkung von aussen vermuthen.

Für Stammformen dieser von dem heutigen Wildschwein so verschiedenen kleinen Thiere sah ich mich des ferneren um einmal nach dem chinesischen Hausschwein, andrerseits nach den fossilen Arten, welche mit dem Torfschwein in mehreren wesentlichen Merkmalen, geringe Ausbildung der Eckzähne und Vorwiegen des molaren Theils des Gebisses über den præmolaren, mehr Uebereinstimmung bieten schienen, als die bisher bekannten lebenden wiln Schweine. (Untersuch. pag. 64. Fauna pag. 54. 177.)

Zum heutigen Bündnerschwein, als einem durch Cultur modificirten Typus, schien sich mir das Torfschwein, das mit ersterem gewisse Züge des Siamschweines theilt, wie eine Form mit dem Gepräge eines wilden Thieres zu verhalten. (Ebendas. pag. 189.)

In alle diese Vermuthungen haben die Untersuchungen von Nathusius ein helles Licht geworfen, indem sie einmal das Bündnerschwein mit dem romanischen identificirten und somit zur Frage aufforderten, inwiefern die typischen Merkmale des chinesischen Schweines, Kürze des Thränenbeins und Divergenz der Zahnreihen, sich auch beim Torfschwein wieder fänden. Rücksichtlich des wilden Zustands desselben fand sich Nathusius aus dem bisherigen Material zu keinem bestimmten Schluss berechtigt; doch weist er auf die schwachen Grenzen zwischen zahmen und wilden Formen des Schweines hin und theilt darüber eine Anzahl von höchst interessanten Notizen mit, deren Gewicht in der That nicht genug beachtet werden kann.

Bevor ich, namentlich in Rücksicht auf die erste Frage, nach den Beziehungen des Torfschweins zu dem Siamschwein die mir dermalen verfügbaren neuen Materialien bespreche, mag nur kurz ein Ueberrest des ersteren erwähnt werden, der jene Lücke in der Darstellung des Torfschweins ausfüllt, welche theilweise zum Zweifel an seiner Raçen-Eigenthümlichkeit führen konnte. Es ist dies der erste einigermassen vollständige Unterkiefer eines erwachsenen männlichen Thieres; er stammt aus dem Pfahlbau von Zug und wurde mir von Herrn Prof. Mühlberg daselbst in verdankenswerther Weise überlassen.

Seine Dimensionen sind folgende:

Länge	der Backzahnreihe (ohne P. 4) . .	Mm.	105
„	der drei Molaren	„	68
„	von M. 3	„	31
„	von M. 2. 1. P. 1. 2.	„	63

Länge der drei hintern Præmolaren . . . Mm. 37
Distanz zwischen P. 3 und Incis. 3. . . . „ 40

Die volle Länge des hinten verletzten Kiefers in der Höhe des Alveolarrandes kann nicht über 240 Millim. betragen haben; die Symphysenlänge beträgt 70 Millim., die Höhe des horizontalen Astes 38 Millim. unter Mol. 3, 40 am vordern Ende der Zahnreihe. (P. 4 fehlt spurlos.)

An diesem kleinen Unterkiefer, dessen Maasse und ganzes Gepräge ihn mit vollkommener Zuversicht dem Torfschwein in seiner ausgeprägtesten Form zuweisen, sind nun glücklicherweise die beiden Eckzähne unverletzt erhalten; in Alveolen von nicht mehr als 16 Millim. Durchmesser, also nicht grösser als bei manchem unzweifelhaft weiblichen Kiefer des Torfschweins, und halb so gross als beim männlichen Wildschwein, stecken Hauer, welche nach hinten bis unter Mol. 2 reichen und vorn um 55 Millim. (an der grossen Curvatur) über die Alveolenöffnung vorragen; sie haben dabei durchaus die Stellung und den Durchschnitt der Wildschweinzähne und im Verhältniss zu der sehr geringen Grösse des Kiefers eine so bedeutende Länge als bei dem Wildschwein. Nichts desto weniger beträgt die quere Distanz der äussern Alveolarränder der Eckzähne nur 46 Millim., d. h. weniger als der mittlere Betrag an weiblichen Kiefern. Wenn irgend ein charakterischer Ueberrest des Torfschweins ihm auch, wenigstens an einzelnen Individuen, das Gepräge eines wilden Thieres verleihen konnte, so ist es dieser kleine und doch so mächtig bewaffnete Kiefer.

Wichtiger indess ist uns die Auskunft, die uns eine Anzahl nahezu vollständiger Schädel des Torfschweines bietet, an welchen sich die von Nathusius aufgestellten Criterien des chinesischen Schweines untersuchen lassen.

Ausser einem nur im Hinterkopf erhaltenen, vor Mol. 3 abgebrochenen, erwachsenen Schädelchen aus Roben-

hausen, das mir schon bei meinen frühern Arbeiten vorgelegen hatte, sind es folgende Stücke:

1) Ein so viel als vollständiger Schädel von Wauwyl, der mir von dem unermüdlichen Erforscher dieses Pfahlbaues, Herrn Oberst Suter in Zofingen, auf die freundschaftlichste Weise überlassen wurde. Er ist zwar in der Mitte entzwei gespalten, ganz nach der Methode der heutigen Schlächter; allein auch mit eben so grosser Kunst, so dass er mit Leichtigkeit zusammengesetzt werden konnte und die Form des Gaumens, wie auch die Stellung der Zahnreihen mit Sicherheit beurtheilen lässt. Leider fehlen indess die Nasenbeine; das Gebiss ist vollständig erhalten. Der Schädel gehörte einem alten weiblichen Thier an.

2) Ein im hintern Theil ebenfalls vollständiger, im Gesichtstheil dagegen nur auf der einen Seite erhaltener Schädel aus Olmütz, den ich ebenfalls dem Torfschwein zuschreibe. Altes weibliches Thier. Es ist dieser Schädel, nebst mehrern Unterkiefern, die sich ebenfalls vollkommen wie diejenigen des Torfschweins verhalten, von Herrn Jeitteles beim Cadettenhaus in Olmütz ausgegraben worden.

3) Ein fast ganz unverletzter Schädel eines weiblichen Thieres, in Olmütz bei der Domprobstei in 4 — 5′ Tiefe aufgefunden, in einer braunen moderigen Schichte, welche neben den Knochenresten verschiedener Thiere einen mit Blau-Eisenerde überzogenen Helm enthielt, den die Alterthumsforscher des kaiserl. Antiken-Cabinets in Wien dem XIV. Jahrhundert zuschreiben. Herr Fr. v. Hochstetter hatte die Güte, mir ihn auf Veranlassung des Herrn Jeitteles zuzusenden.

4) Zwei nur im Schnauzentheil wesentlich verletzte Schädel, welche neben dem alten Schloss von Mährisch-Schönberg beim Graben eines Eiskellers 4 Klafter tief im Lehm ausgegraben wurden; ebenfalls von alten weiblichen

diejenigen Messungen aufzusuchen, welche sich auf die grösste Zahl der erhaltenen Schädelfragmente anwenden liessen. Eine einzige Messung, die Nathusius vorschlägt, scheint mir mit Recht anfechtbar zu sein; es ist dies die Position 18 seiner Tabelle, d. h. die Messung der Querachse des Gesichts an seiner engsten Stelle, die sehr unbequem scheint, weil kein Cirkel von dieser Stelle weggenommen werden kann, ohne vor der Ablesung geöffnet zu werden; auch die Position 20 scheint etwas unsicher wegen der in eine oft lange Spitze sich verjüngenden Stelle, in welcher das Stirnbein in Berührung mit dem Oberkiefer tritt.

Die physiologische Motivirung der Schädelmodificationen durch die Wirkung der Zähmung oder vielmehr der veränderten Ernährung, welche sehr einlässlich und, was besonders werthvoll ist, auch durch directes Experiment bestätigt, was ich in pag. 179 und 188 der Fauna der Pfahlbauten nur anzudeuten wagte, wird nicht minder als schon die oben bezeichneten Gesichtspunkte auf mancherlei analoge Veränderungen des als normal betrachteten Typus ein Licht werfen, die sich sowohl an zahmen als an wilden Thieren bemerken lassen. Sie dient in hohem Maasse dazu, die Formen des Skeletes nicht mehr, wie so häufig geschah, als fertige und starre Gebilde, etwa wie Crystalle, erscheinen zu lassen, sondern als etwas Bewegliches, Werdendes und in steter Beziehung zu den umgebenden Verhältnissen Stehendes, kurz als etwas Organisches oder Lebendes.

Wird auch durch diese Betrachtungsweise die Arbeit des systematischen Zoologen bedeutend schwieriger, und öffnen sich einer solchen physiologischen Beurtheilung selbst mancherlei Gefahren von Abwegen, so kann dabei unser Urtheil über die Gestaltung der beobachteten Formen nur gewinnen.

Hier ist der Platz zu gestehen, dass ich auch mit der Taxirung der Geschlechtsunterschiede am Schweineschädel, wie sie Nathusius gibt, vollkommen einverstanden bin, und namentlich meine Angabe, dass die Stärke der Basalwarze an der Aussenfläche der Molaren einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung des Geschlechts biete, schon seit einiger Zeit als irrthümlich erkannt habe. Auch in Bezug auf die Ausdehnung (Höhe und Länge) der Intermaxilla gebe ich gern zu, dass sie als procentischer Theil der Schädellänge ihren Werth für sexuelle Unterscheidung verliert, wenn auch die absoluten Maasse derselben an männlichen Thieren stets unzweideutige grössere Beträge liefern als beim weiblichen.

Von besonderem Interesse sind auch die Erfahrungen von Nathusius über den Einfluss der Ernährung auf den Bau der Zähne und die Stärke ihres Emailüberzuges. Wenn man sie auf das Torfschwein in seiner wohl ausgeprägten Form anwendet, so würden sie ebensowohl auf wilden oder halbwilden Zustand, als auf günstige Ernährung schliessen lassen.

Zum ersten Mal finden wir nun in der Schrift von Nathusius eine einlässliche Darstellung des sogenannten Siamschweines, welches trotz seines seit Jahrhunderten geübten Einflusses auf die europäischen Hausthiere doch so lange apokryph geblieben ist; und es ist kein kleiner Gewinn, dass neben den vielen theilweise schon früher beobachteten Merkmalen dieses Thieres, die sich zum grössern Theile als blosse Wirkung der Züchtung herausstellen, doch auch solche aufgefunden werden konnten, welche mit voller Sicherheit als ausserhalb der Culturwirkung stehend und demnach als Eigenthümlichkeiten der Species gelten können, wie die Form des Thränenbeins und die Stellung der Zahnreihen.

Diese sorgfältige Abwägung aller Einflüsse von Zucht

höhle, bei dem Schädel aus Wauwyl direct darunter. Bei gleicher Stirnlänge (von Nasenwurzel bis Scheitelkante 150 Millim.) beträgt die grösste Stirnbreite bei dem erstern 92, bei dem zweiten 99, die grösste Jochbreite beim erstern 118, beim zweiten 131 Millim. Das Thränenbein ist im Verhältniss zur Höhe etwas gestreckter bei dem ersten, etwas kürzer bei dem zweiten Schädel. Mol. 3, an dem Robenhauser Schädel allein noch erhalten, ist identisch in Grösse und Form bei beiden. Kurz, es verhalten sich beide Schädel zu einander vollkommen wie eine wilde, oder doch dem wilden Zustand nicht sehr ferne (Robenhausen), zu einer Culturform, allein offenbar mit gemeinsamem Grundtypus.

An dem vollständigern der beiden Schädel, der nun freilich gerade der modificirten Form angehört, lassen sich nun, neben den bereits angeführten, folgende Beobachtungen machen:

Stellen wir den Schädel neben denjenigen des heutigen Wildschweins, so unterscheidet er sich davon für das Auge durch etwas steilere und breitere Stirn, steileres Hinterhaupt, stärker abgesetztes und daher im Verhältniss zum Schädel schmäleres Gesicht, grössere Augenhöhlen, die namentlich regelmässig runden Umfang haben, und durch kürzern Incisivtheil. Anstatt der gleichmässig gestreckten Kegelform des ganzen Kopfes am Wildschwein ist bei dem Torfschwein das nicht weniger schlanke Gesicht schärfer von dem Gehirnschädel abgesetzt, ähnlich wie bei dem Schädel des ungarischen Schweines, bei welchem indess der Contrast in den Breitendimensionen noch grösser ist, obwohl dessen Gesicht merklich breiter und stumpfer ist, als beim Torfschwein.

Die horizontale Achse des Schädels, von dem vordern Rand des For. magn. bis zu der Schnauzenspitze, verhält sich zu der Profillinie, von der Occipitalkante zum selben

Punkt = 268 : 310 oder nahezu 100 : 116; die horizontale untere Schädellänge zur horizontalen Profilachse = 268 : 280 oder 100 : 104. Beim Wildschwein beträgt dies Verhältniss im Mittel 100 : 107.

Da diese steilere Neigung der Stirn indess, wie schon gesagt, bei dem Torfschwein merklichen Schwankungen unterworfen ist, so versuchte ich dasselbe Verhältniss zu messen an dem gestrecktern Schädel von Robenhausen, an welchem jedoch der Gesichtstheil fehlt. Ersatzpunkte schien mir hier der Umstand zu bieten, dass der vordere Rand von Mol. 3 bei dem erwachsenen Wildschwein sowohl als beim Torfschwein regelmässig vertical unter der hintern Grenze des Nasenbeins liegt. Die Distanz von dem vordern Rand des For. magn. bis an den Vorderrand von Mol. 3 (mitten in der Gaumenfläche gemessen) verhält sich zu der Distanz vom Occipitalkamm zur Nasennath bei dem Schädel von Wauwyl = 117 : 148 oder 100 : 126, von Robenhausen = 113 : 150 oder 100 : 133, vom Wildschwein (Mittel an 3 männlichen Schädeln) = 145 : 185 oder 100 zu 127; woraus hervorgeht, dass, wie der Anblick des Schädels von Robenhausen sofort lehrt, auch beim Torfschwein dieselbe, ja noch stärkere Streckung des Hinterhaupts nach hinten vorkömmt, als beim Wildschwein.

In ähnlichem Maasse schwanken die Stirn-Contouren des Torfschweins innerhalb derjenigen des Wildschweins: Stirnbreite zu Stirnlänge von Wauwyl = 99 : 148 oder 100 zu 149, von Robenhausen = 93 : 150 oder 100 : 161, vom Wildschwein (Mittel an 3 weiblichen Schädeln bei Nathusius) = 101 : 164 oder 100 : 162. Die Stirnlänge ist durch die Querlinie zwischen den Orbitalfortsätzen des Stirnbeins bei dem Schädel von Wauwyl in eine etwas längere hintere und kürzere vordere Hälfte getheilt, ähnlich wie in der Regel beim männlichen Wildschwein; allein auch, aus ganz andern Gründen, bei der Mehrzahl der Culturformen.

An dem Schädel von Robenhausen ist die vordere Stirnhälfte etwas grösser als die hintere, so wie bei dem weiblichen Wildschwein.

Die grösste Kopfbreite (am hintern Ende der Jochbogen) verhält sich zu der horizontalen Längenachse des Schädels von Wauwyl = 133 : 268 oder 100 : 201, vom weiblichen Wildschwein = 135 : 329 oder 100 : 243. An dem Schädel von Robenhausen ist dieses Verhältniss nicht messbar. Bei dem Schädel von Wauwyl treffen diese Zahlen vollkommen zusammen mit der Mittelzahl aus den von Nathusius gemessenen weiblichen Schädeln des krausen Schweines, und nahezu mit derjenigen aus den weiblichen Schädeln von Holstein und Meklenburg (100 : 203), sowie mit dem weiblichen Schädel von Disentis (100 : 196), während das englische und indische Schwein eine weit stärkere, das wilde und das ihm ähnliche gemeine Hausschwein eine weit schwächere Breitenzunahme nach hinten zeigen. Allein diese auffallende Breitenzunahme erfolgt an dem Wauwylerschädel ohne alle Auswärtswendung des Jochbogens, sondern nur durch stärkeres Divergiren derselben nach hinten.

Die schlanke, feine Ausspitzung des Gesichts beim Torfschwein wird durch folgende Zahlen belegt:

	Wauwyl.	Weibliches Wildschwein.
Grösste Distanz der Jochbogen	133	135
Distanz der Alveolarränder an P. 3	51	46
„ „ „ an Incis. 3	41	38

Obschon also bei Wauwyl die Breitenabnahme von hinten nach vorn geringere Gradationen macht, als beim Wildschwein, so erfolgt sie dort auf geringerer Länge (268) als beim Wildschwein (314).

Nichts desto weniger bleibt bei Annahme gleicher Schädellängen der Winkel ein etwas grösserer beim Torf-

schwein als beim Wildschwein, indem die procentische Abnahme der Breiten beim Torfschwein erfolgt = 100 zu 39 : 30, beim Wildschwein = 100 : 33 : 28.

Als ein wesentlicher Charakter des Torfschweins wurde früher geltend gemacht die Kürze der Ossa incisiva. So sehr nun die Bemerkung von Nathusius, nach welcher dieser Charakter in den verschiedenen heutigen Schweineraçen keinen festen Anhaltspunkt bietet, es nahe legt, dass die seiner Zeit von mir so durchgehends gering gefundenen absoluten Maasse der Zwischenkiefer bei Rücksicht auf die geringere Grösse des ganzen Schädels am Torfschwein ihr Gewicht verlieren dürften, so ist doch an dem Wauwylerschädel die Längenachse der Incisivpartie des Gaumens etwas kürzer, als an allen von Nathusius gemessenen Wildschweinschädeln; sie beträgt beim erstern 19 Procent der Schädellänge, 20—22 am Wildschwein; ja neben den Breitenmaassen, welche für das Torfschwein constant grösser ausfallen, als für das Wildschwein, ist dieses Längenmaass am Torfschwein sogar das einzige, das durchweg unter dem des Wildschweines zurückbleibt.

Grössere Breitenverhältnisse in allen Theilen des Schädels und kürzere Incisiva sind also typische Merkmale des Wauwylerschädels im Verhältniss zum Wildschwein.

Wie verhält sich das Torfschwein in Bezug auf die von Nathusius so charakteristisch gefundenen Raçenmerkmale, wie Thränenbein, Richtung der Zahnreihen und deren Stellung zur Orbita?

Für das Thränenbein gebe ich in Rücksicht auf seine Wichtigkeit in Folgendem vorerst die directen Messungen an folgenden Schädeln und Schädelfragmenten, die ich dem Torfschwein zuschreibe:

	Höhe.	Länge unten.	Länge oben.	Reduction auf A = 1.		
	A.	B.	C.	A.	B.	C.
1. Robenhausen	20	30	40	1	1.50	2.0
2. id.	21	28	?	1	1.33	?
3. Wauwyl	22	26	43	1	1.19	1.96
4. id. jung	18	19	36	1	1.05	2.0
5. Neuveville	19	29	51	1	1.52	2.68
6. Olmütz, Cadettenh.	22	26	51	1	1.19	2.32
7. id. Domprobstei	18	25	38	1	1.39	2.11
8. id. ohne Angabe	18	22	39	1	1.22	2.16
9. Schönberg a.	19	25	47	1	1.31	2.47
10. id. b.	20	27	49	1	1.35	2.45
Durchschnitt an 5 Schädeln aus schweizerischen Pfahlbauten				1	1.31	2.16
Durchschnitt an 5 Schädeln aus Mähren				1	1.29	2.30

Zur Vergleichung dieses Ergebnisses mit den Verhältnissen an andern Schweineraçen gebe ich in Folgendem die Mittelwerthe aus allen Schädeln, die mir zur Verfügung standen, sammt denjenigen, worüber Nathusius Angaben mittheilt:

	A.	B.	C.
Wildschwein von Robenhausen (1 Messung)	1	1.66	2.86
Recentes Wildschwein (11 Messungen)	1	1.79	2.82
Gemeines Hausschwein (1 Mess.)	1	1.54	2.63
Torfschwein aus Mähren (5 Mess.)	1	1.29	2.30
Torfschwein der schweiz. Pfahlbauten (5 M.)	1	1.31	2.16
Ungarisches Schwein (4 Mess.)	1	1.19	2.15
Bündner Schwein (4 Mess.)	1	1.10	2.03
Berkshire (1 Mess.)	1	1.20	1.60
Indisches Hausschwein (1 Mess.)	1	0.55	1.16

Das Resultat zeigt vorerst, dass die untere Länge des Thränenbeins etwas schwankender ist, als die obere; im Uebrigen spricht es in überraschender Weise zu Gunsten der Angaben von Nathusius. Offenbar finden sich in der

Form des Thränenbeins zwei Extreme, im Siamschwein und im europäischen Wildschwein. Beim ersten beträgt die Höhe des Thränenbeins das doppelte der Länge des untern, und ungefähr eben so viel als die Länge des obern Randes. Bei unserm Wildschwein ist das Thränenbein unten zweimal, oben dreimal so lang, als es im Orbitalrand hoch ist. Alle übrigen Formen bilden eine Stufenfolge zwischen diesen zwei Extremen im Sinne der obigen Reihe. Doch ist diese Gradation nicht gleichmässig, sondern es finden sich darin Sprünge, indem die drei ersten Formen eine Gruppe bilden, dann die vier folgenden und endlich die zwei letzten. Das Torfschwein würde hienach als ein Verwandter des romanischen (Bündner) und des Ungarschweins erscheinen, als ob es ein Kreuzungsproduct wäre zwischen indischem und europäischem Schwein, allein mit reicherem Antheil von letzterem, als seine beiden genannten Verwandten.

Ueber die Richtung der Zahnreihen des Oberkiefers am Torfschwein geben mir nur Aufschluss derjenige von Wauwyl und die fünf Schädel aus Mähren.

Während beim Wildschwein die Distanz zwischen Præm. 3 immer kleiner ist, als zwischen Mol. 3 (in der Mitte der Zahnkronen gemessen), findet das umgekehrte Verhältniss, allein in weit rascherer Steigung, statt bei dem indischen Hausschwein und seinen Kreuzungsproducten.

An dem Torfschweinschädel von Wauwyl, obschon derselbe durch seine individuell grosse Schädelbreite eher ein Resultat in umgekehrter Richtung erwarten liess, verhält sich die Sache vollkommen, wie beim Wildschwein; die Distanz zwischen den Mitten der vordern Haupthöcker von Mol. 3 beträgt 50 Millim., zwischen den Gipfeln von Præmol. 3 45 Millim. An den Schädeln von Olmütz finde ich 49 und 43 Millim. bei dem einen, 50 und 40 bei dem andern, an den Schönbergerschädeln 49 und 45. Ueberall

ist also die Distanz im hintern Theil der Zahnreihe grösser als im vordern. In dieser Beziehung scheint also das Torfschwein durchaus in dem Gebiet des Wildschweins zu liegen, ohne Annäherung an das indische.

Diese bei dem indischen Schwein so bedeutenden Differenzen der Gaumenbreite beruhen indessen theilweise nur in der raschern Abnahme der Zahnbreiten von hinten nach vorn, die wir bei der Culturform treffen, denn bei dem Ungarschwein, wo der knöcherne Gaumen sich nach vorn sehr auffallend verbreitert, ist doch die Distanz zwischen den Gipfeln von Præmol. 3 nur wenig grösser als diejenige zwischen den Höckern des Vorjochs von Mol. 3. Ebenso beim Bündnerschwein. Dagegen ist beim Torfschwein die Breite des Gaumens im Verhältniss zur Schädellänge durchweg grösser als beim Wildschwein und verhält sich ungefähr wie beim Ungarschwein; auch theilt es mit dem letztern die eigenthümliche Flachheit des Gaumens, in Folge welcher sogar zwischen den Eckzähnen alle Concavität verloren geht, fast als ob die Alveolarränder nach aussen gestülpt wären; wie denn auch die Zahnreihen zuvorderst wirklich oft etwas nach aussen gebogen sind. Diese eigenthümliche Abflachung des Gaumens finde ich auch beim Torfschwein, während sich beim Wildschwein stets eine mehr oder weniger tiefe Rinne zwischen den vollkommen geradlinigen, aber vorstehenden Alveolarrändern bildet.

Der Hinterrand von Mol. 3 steht bei allen Schädeln des Torfschweins unter oder selbst etwas vor dem vordern Rand der Augenhöhle, wie beim Wildschwein.

Im Gebiss des Wauwylerschädels, wie der andern, die hier in Rede stehen, finde ich alle Charaktere wieder, welche ich früher beim Torfschwein namhaft machte, so dass es hier keiner neuen Beschreibung bedarf. Von der schon oben erwähnten raschen Abnahme der Zahnbreiten

nach vorn, welche nach Nathusius den Præmolartheil der Zahnreihe beim indischen Schwein und seinen Descendenten charakterisirt, ist hier nichts zu sehen; auch in dieser Beziehung theilt das Torfschwein den Charakter des Wildschweins.

Nichts desto weniger stellt sich aus obiger Untersuchung heraus, dass das Torfschwein innerhalb der Pfahlbauten, ja innerhalb des Steinalters (Robenhausen und Wauwyl) ähnliche Modificationen der Schädelform, wenn auch in geringern Grenzen, erlitt, wie wir sie beim Uebergang des Wildschweins in seine Culturformen wahrnahmen. Auf diese Wahrnehmung stützte sich auch mein Schluss, dass wir eine wilde und eine zahme Form auch für das erstere anzuerkennen hätten. Ich gebe indess das Gewicht der Winke von Nathusius, wie gering die Grenzen seien zwischen einem wirklich wilden und einem schlecht gehaltenen Thier, das in Verhältnissen lebt, die vom wilden Zustand nicht fern liegen, gerne zu und stelle die Entscheidung über diese Frage auch noch einstweilen dahin.

Um hierüber, sowie über die Beziehungen des Torfschweins zu andern als der in Europa wilden Form des Schweines ferneres Licht zu verbreiten, war es nöthig, die Vergleichung des erstern auch noch durchzuführen auf die heutigen Culturformen. Die Arbeiten von Nathusius geben hier Anhaltspunkte, die ich früher durchaus entbehrte.

Die Resultate dieser Vergleichung ergeben sich am besten durch Beifügung der Messungen am Torfschwein zu den so reiche Belehrung bietenden Messungstabellen von Nathusius. Um indess diese nicht ganz zu wiederholen, gebe ich hier nur die Mittelwerthe seiner zweiten Tabelle, welche die absoluten Dimensionen auf eine gemeinsame Einheit = 100 Millim. für die Längenachse des Kopfes reducirt. Hiebei habe ich überdiess nur die weiblichen Schädel berücksichtigt, um nicht durch Einschluss der

männlichen die Confrontirung mit den in Untersuchung stehenden weiblichen Torfschweinschädeln zu stören; beim Ungarschwein sind die Messungen an zwei im hiesigen Museum befindlichen weiblichen Schädeln des krausen Schweins (von Szegedin) mit eingeschlossen; beim Bündnerschwein ist ein weiblicher Schädel von Brigels, beim gemeinen Hausschwein ein dem Wildschwein sehr ähnlicher weiblicher Schädel aus der Schweiz mitgemessen.

Doch bemerke ich, dass der Ausschluss männlicher Schädel auf diesen Mittelwerth nur geringen Einfluss zeigte. Stellte ich nämlich die an bloss weiblichen Schädeln gewonnenen Werthe zusammen mit den aus beiden Geschlechtern erzielten, so fand ich kleine Unterschiede in folgenden Beziehungen: bei der gemischten Liste etwas längeres Occiput und längern Gaumen in toto, meist auch grössere Breitendimensionen, besonders im Incisivtheil, ferner etwas grössere Länge der Schädelbasis, dagegen kürzere Nasenbeine und kürzern Incisivtheil des Gaumens: also einen kräftigern Schädel mit stumpferer Schnauze, oder die Merkmale, welche so ziemlich bei allen Säugethieren die männliche Physiognomie von der weiblichen unterscheiden. Vom Torfschwein konnte ich bei dieser Methode leider nur die zwei Schädel messen, deren Vollständigkeit das Grundmaass der Schädellänge zuliess, und auch an diesen konnten einige Messungen nur approximativ gemacht werden; die betreffenden Zahlen sind in Parenthesen eingeschlossen. Doch habe ich allen Grund zu glauben, dass durch Berücksichtigung der übrigen Schädel das Ergebniss nicht modificirt, sondern bestätigt worden wäre. Die Zahl der in jeder vertikalen Colonne berücksichtigten Schädel ist oben bei deren Titel angemerkt.

Mittelmaasse weiblicher Schädel.	Positionen bei Nathusius.	Wildschwein. 3.	Gemeines Hausschwein. 2.	Torfschwein von Olmütz. XIV. Jahrh.	Torfschwein von Wauwyl.	Bündnerschwein. 2.	Ungarn. 4.	Holstein, Meklenburg. 2.	Englisch. 2.	Indisches Hausschwein. 2.	Wildschwein. 3.	Hausschwein. 2.	Torfschwein. 2.	Bünden, Holstein, Ungarn. 8.	Englisch, Indisch. 4.	Sus verrucosus. ♀ 1.	Sus verrucosus. ♂ 3.	Sus scrofa ferus. ♂ 8.
Schädellänge (F. magn. bis Schnauze.)	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Profillänge (horizontale Achse zwischen Occipitalkamm und Schnauze).	2	103	98	99	104	88	92	86	81	100	103	98	101	88	90	101	111	107
Profillänge, von der Nasenspitze an.	4	110	107	(105)	(112)	99	102	$97^1/_2$	88	101	110	107	108	99	94	111	115	113
Länge des Nasenbeins.	6	60	58	(57)	(57)	55	57	53	47	52	60	58	57	55	49	54	58	60
Vordere Stirnhälfte.	7	25	25	24	26	22	22	22	18	23	25	25	25	22	20	25	25	25
Hintere "	8	24	25	25	28	22	23	22	26	32	24	25	26	22	29	30	33	27
For. magn. bis Pflugschar.	9	15	16	16	16	17	18	18	19	16	15	16	16	18	17	19	18	16
id. bis Gaumen.	10	29	29	28	28	30	30	30	32	29	29	29	28	30	30	28	25	28
Molartheil d. Gaumens.	12	51	50	51	52	49	49	51	52	50	51	50	51	49	51	53	53	50
Incisivtheil "	13	20	19	19	19	20	19	20	19	18	20	19	19	20	18	18	20	21
Grösste Jochbreite.	14	41	45	(44)	49	48	51	49	62	62	41	45	46	49	62	49	48	43
Grösste Stirnbreite.	15	31	33	34	37	33	36	34	40	42	31	33	35	34	41	30	28	32
Geringste Gesichtsbrt. (vor For. infraorbit.)	18	9	10	12	10	12	12	10	14	15	9	10	11	11	14	9	8	10
Intermaxillarbreite (im Alveolarrand).	19	11	13	13	15	14	14	14	17	17_5	11	13	14	14	17_2	13	14	12
Geringste Nasenbreite.	21	7	7	8	8	8	8	9	9	9	7	7	8	8	9	7	7	7_5
Gaumenbreite zwisch. Molar. 3.	23	7_4	9	10	10	9_9	10	9_6	11_4	12	7_4	9	10	9_8	11_7	8_3	7_7	8
id. zwischen Præm. 3.	25	10_2	11_9	13	14_1	14_7	14_2	14_8	18_5	19_3	10_2	11_9	13	14_5	18_9	10_6	12	11_9
Occipitalhöhe.	28	33	35	36	36	35	37	38	45	42	33	35	36	36	43	36	40	35

Die Resultate dieser Zusammenstellung scheinen mir alle Aufmerksamkeit zu verdienen, indem sie bestimmt formulirbare Resultate zu bieten scheint.

Durchgehen wir die verschiedenen Colonnen, so zeigt sich am gemeinen Hausschwein, verglichen mit dem Wildschwein, vornehmlich geringere Ausdehnung der Profillängen nebst allgemeiner Zunahme der Breitenausdehnungen.

Eine besondere und gemeinsame Rubrik bildet offenbar das indische Hausschwein mit seinen englischen Culturformen. Ihre Merkmale bestehen ebenfalls in einer, freilich hier bedeutend weitergehenden Verkürzung des Schädel-Profils, hervorgebracht theils durch steilere Richtung des Occiput, theils aber auch durch Verkürzung der Schnauze (Intermaxilla, Nasenbein und vordere Hälfte der Stirn; die hintere Stirnhälfte gewinnt dagegen durch die Aufrichtung des Hinterhaupts an Länge) — nebst sehr erheblicher Zunahme aller Breitendimensionen, sowie der Divergenz der Zahnreihen und der Occipitalhöhe.

Die Schläge von Holstein, Meklenburg, Disentis und Ungarn bilden eine dritte Rubrik von überraschender Einheit in allen einzelnen Charakteren. Auch hier finden wir Verkürzung der Profillänge, doch in geringerem Maasse als bei der vorigen Gruppe, und ohne erhebliche Erhöhung des Occiput, sondern hervorgebracht durch gleichmässige Verkürzung in beiden Stirnhälften und im Nasentheil des Schädels. Die Aufrichtung des Profils scheint sich hier abzuspiegeln in der Streckung der Schädelachse, als ob diese dem Zug des Occiput nach auf- und vorwärts nachgegeben hätte. Die Breitendimensionen halten sich in der Mitte zwischen denjenigen der europäischen und der auf indischem Einfluss beruhenden Schläge. Es bildet somit diese Gruppe eine wahre Mittelstufe zwischen diesen zwei ebengenannten.

Das Torfschwein steht zwischen der ersten Gruppe

und der letzten, d. h. es vereinigt die Breitenverhältnisse der letzten mit dem langgezogenen Gehirnschädel und nach den frühern Ergebnissen mit den parallelen Zahnreihen der ersten; es erscheint wie eine wilde Form des romanischen und des krausen Schweins. Man erinnert sich, dass das Thränenbein zu demselben Resultate führte. Diess Alles tritt entgegen in den fünf Colonnen, die obiger Tabelle noch angehängt sind; sie enthalten einen Mittelwerth aus den vorigen; obschon ich durchaus nicht der Ansicht bin, dass solche immer weiter gehende Reductionen immer schärfere Resultate liefern, vielmehr solche Mittelwerthe mir ohne die Kenntniss der Einzelmessung, welche ja allein die Kritik jener gestattet, nicht gerade viel Werth zu bieten scheinen, wenn sie nicht auf sehr breiter Basis fussen, so konnte ich mich doch nicht enthalten, schliesslich noch obige Zusammenstellung zu machen, zu welcher das vorhergehende Tableau doch wirklich aufforderte. Die fast ganz regelmässige Abnahme der Längendimensionen und Zunahme der Breitenverhältnisse in der hier getroffenen Ordnung war zu überraschend, um nicht in dieser Weise noch besonders dargestellt zu werden.

Die Resultate dieser Besprechung lassen sich somit wie mir scheint in Folgendem zusammenfassen:

Unter allen europäischen Formen des Schweines finden sich zwei Extreme, einerseits das europäische Wildschwein, anderseits die dem indischen Hausschwein identischen englischen Culturformen. Dort maximale Ausbildung des Occiput nach hinten, gerades Schädelprofil, geringste Ausdehnung nach der Breite, vollkommen parallele oder eher nach hinten divergirende Backzahnreihen, niedriges und gestrecktes Thränenbein; hier steil aufgerichteter sehr breiter Schädel mit nach vorn rasch breiter werdendem Gaumen und kurzem hohem Thränenbein. Einige dieser Merkmale scheinen im indischen Wildschwein angedeutet zu sein, wo

die Nasenbeine etwas kürzer, die Stirn im hintern Theile merklich länger, die Jochbreite und die Occipitalhöhe etwas bedeutender sind als beim europäischen Wildschwein. Doch sind diese Beträge offenbar viel zu schwach, um an eine Herleitung des indischen Hausschweins vom indischen Wildschwein, so lange man dasselbe nicht reichlicher kennt, denken zu dürfen.

Die Effecte der Cultur scheinen bei den Descendenten des europäischen Wildschweins zu bestehen, in grösserer Aufrichtung des Occiput, daher geringerer Länge des Schädelprofils und Verlängerung der Schädelachse. Dabei gleichzeitig Verkürzung der Nasenlänge und Zunahme aller Breitendimensionen. Thränenbein und Stellung der Zahnreihen werden nach Nathusius durch blosse Cultur nicht afficirt.

Unter den Culturformen bilden das romanische und Bündnerschwein, das krause oder ungarische Schwein, nebst mehreren andern Schlägen, wie diejenigen von Holstein und Meklenburg, eine gemeinsame Gruppe, welche alle Wirkungen der Cultur an sich trägt, allein gleichzeitig eine Einmischung fremden Blutes, d. h. vom indischen Hausschwein, unzweifelhaft lässt. Die Verkürzung des Gesichts, durch Aufsteigen des Occiput und Verkürzung von Nasen- und Stirnlänge wenigstens in deren vordern Theil, sowie die Zunahme der Breitenverhältnisse erreicht hier noch grössere Grade als bei dem gewöhnlichen europäischen Hausschwein und combinirt sich mit den charakterischen Merkmalen des indischen Schweins, kurzem Thränenbein und Divergenz der Zahnreihen.

Das Torfschwein schliesst sich ohne Zweifel an diese letzte Gruppe an. Nur besitzt es durchweg eine längere Stirn und ein gestreckteres Hinterhaupt, das oft in nichts sich von demjenigen des Wildschweins unterscheidet, und damit steht im Einklang eine kürzere Schädelachse. In den Breitendimensionen findet man Schädel, welche sich wie

beim krausen Schwein verhalten, andere wie beim Wildschwein. Auch im Thränenbein hält es die Mitte zwischen Wildschwein und Ungar- oder romanischem Schwein. Im Gebiss dagegen bleibt es dem Wildschwein getreu.

Das Torfschwein verbindet also Merkmale der durch Kreuzung mit indischem Blut entstandenen Form des romanischen und des krausen Schweins mit solchen des unveränderten Wildschweins und endlich mit solchen, die ihm eigenthümlich sind. Mit dem Wildschwein theilt es die Form des Occiput, die Länge der Stirn, den Parallelismus der Zahnreihen, die Stellung von M. 3 vor dem Orbitalrand. Ihm eigenthümlich ist die geringe absolute Grösse, der grosse und rundliche Umfang der Augenhöhlen, die Kürze des Incisivtheils des Gesichts, die schwache Ausbildung der Eckzähne und namentlich auch des Knochenkamms an der Alveole des obern Eckzahns, die Niedrigkeit des Unterkiefers, die Kürze seiner Symphyse und endlich die früher bemerkten Eigenthümlichkeiten des Gebisses.

Wenn demnach auch in mancherlei Beziehung, und namentlich nach den bedeutungsvollen Winken von Nathusius das Torfschwein sich zu dem romanischen und Ungarschwein ziemlich ähnlich zu verhalten scheint, wie das europäische Wildschwein zu seiner Culturform, d. h. also das Torfschwein eine im Anfang des Cultureffectes stehende Form des Ungarschweins oder des romanischen Schweins zu sein scheint, so streiten dagegen die eben erwähnten besondern Eigenthümlichkeiten des Torfschweins, welche sich weder bei der einen, noch der andern der supponirten Stammformen vorfinden.

Angesichts dieser Verhältnisse scheint mir zwar eine Beziehung des Torfschweins zu dem indischen, wie ich sie schon früher vermuthet hatte, durch die reichen Belehrungen, die wir seither über letzteres Thier erhalten haben, ausser Zweifel zu stehen; die von Nathusius nachgewie-

sene Identität des Bündnerschweins mit dem sogenannten romanischen der Mittelmeerküsten hat ein grosses und wie ich durchaus überzeugt bin, vollkommen richtiges Licht auf die Frage geworfen; ich gehe noch weiter, indem ich das Torfschwein in dasselbe nahe Verwandtschaftsverhältniss stelle zu dem Ungarschwein, das Nathusius mit dem indischen Hausschwein geradezu zu identificiren geneigt ist. Ja, dieser für Europa fremde, asiatische Factor am Torfschwein scheint mir selbst sicherer belegt zu sein, als eine Mitwirkung von Seite des gewöhnlichen europäischen Wildschweins; denn einmal ist ein guter Theil der Merkmale, welche diesem letztern zugeschrieben werden könnten, überhaupt Attribut von Thieren, die im wilden oder von diesem nicht sehr entfernten Zustand leben, und andrerseits erschweren es gerade die vor Kurzem aufgeführten besondern Eigenthümlichkeiten des Torfschweins sehr, seinen zweiten Factor in dem grossen und stark bewaffneten gewöhnlichen europäischen Wildschwein zu suchen. Wenn aus dem Product auf die Quellen zurückgeschlossen werden kann, so sollte man neben der indischen eher an eine kleine und schwach bewaffnete Form des Wildschweins denken, sei es nun, dass eine solche etwa noch in den wenig untersuchten Gegenden von Ost-Europa und West-Asien existiren sollte (vergl. Nathusius pag. 152) oder dass wir uns dafür gar nach fossilen Formen umzusehen hätten (siehe Fauna der Pfahlbauten pag. 54).

Jedenfalls muss aber Angesichts dieser Sachlage und namentlich mit Rücksicht auf den nach den jetzigen Hülfsmitteln kaum zu bezweifelnden indischen Factor im Torfschwein, die Frage, ob dasselbe je als eigentlich wildes Thier in der Schweiz gelebt habe, offen gelassen werden.

Ferneres Licht über die Abstammung dieses Thieres kann vielleicht dereinst hergeholt werden aus seiner geographischen Verbreitung. Die manigfaltigen Zusendungen

von Knochen aus verschiedenen, der historischen oder der vorhistorischen Periode angehörigen Ablagerungen setzen mich in den Stand, dermalen hierüber folgende Angaben zu machen.

Schon die frühern Mittheilungen wiesen nach, dass das Torfschwein in der Schweiz von den ältesten menschlichen Niederlassungen an ohne Unterbrechung bis in die historische Periode verfolgt werden kann, in welcher es allmählig in die heute hier vertretenen Formen überging, doch so, dass es in den Thälern der östlichen und centralen Alpen seine ursprünglichen Eigenthümlichkeiten treuer bewahrt hat als in den ebneren Gegenden unseres Landes. Zu den frühern Fundorten, welche bereits alle Ansiedlungen in den Seen umfassten, kann ich auch nur wenig neue beifügen, die indess kein neues Licht auf die Frage werfen, nemlich die celtischen Ansiedlungen am Ebersberg bei Zürich*) und am Mont-Terrible bei Porrentruy;**) beide Standorte zeigen nur, dass das Thier, wie zu erwarten war, nicht nur in den Wasserdörfern, sondern auch in den Festlandansiedlungen gehalten worden ist. Ebenso fand es sich in Knochenablagerungen in Höhlen am Salève und bei Neuchâtel unter Umständen, welche eine Bewohnung dieser Localitäten bis auf das Bronze-Alter zurückzuführen scheinen.

Ausserhalb der Schweiz wurde bereits *Mähren* (Olmütz, Schönberg) als ein Land bezeichnet, in welchem das Torfschwein, ähnlich wie in der Schweiz, von vorhistorischer Periode an bis in so späte Zeit hinab verfolgt werden kann, dass man kaum zweifeln kann, dass es nicht, wenn auch wohl ebenfalls modificirt, bei sorgfältigem Nachsuchen noch heute aufgefunden werden möchte.

Allein auch im Norden von Europa haben die an dem

---

*) Mittheil. der antiquar. Gesellschaft in Zürich, VII, 4. XIV, 6.
**) Quiquerez, Monuments de l'ancien Evêché de Bâle. 1862. p. 243.

Strande der Nordsee liegenden Pfahlbauten von Gägelow bei Wismar in *Meklenburg*, deren Entdeckung wir Hrn. Archivrath Lisch in Schwerin verdanken, unter gleichen Verhältnissen wie in der Schweiz so ziemlich dieselbe Thierwelt auffinden lassen, mit Einschluss von Schweineresten, die ich vom Torfschwein nicht unterscheiden kann.*)

Eben so wenig fehlt das Torfschwein in den ähnlichen Ablagerungen *Ober-Italiens*, an der südlichsten bisherigen Grenze eigentlicher Pfahlbauten. Herrn Prof. Strobel in Parma, der dieselben einlässlich untersucht hat, verdanke ich die Zusendung des Knocheninhalts der Ansiedlungen von Castione, Castellazzo und Casaroldo bei Parma. Sie enthielten neben den für die schweizerischen Pfahlbauten

---

*) Jahrbücher des Vereins für meklenburgische Geschichte und Alterthumskunde XXIX, 1864, pag. 125. Zu den hier besprochenen Thieren, Rind, Pferd, Ziege, kann ich, ausser dem oben genannten Torfschwein, nun noch folgende beifügen: Wildschwein, Haushund (eine Raçe von grosser Aehnlichkeit mit dem Hund des schweizerischen Steinalters, allein durchschnittlich um etwa ein Zehntel grösser; allein dabei eine zweite Form mit auffallend verkürztem Hinterkopf, die an den Pudel und ähnliche Culturformen erinnert). Ferner Edelhirsch und Reh. Das Elenthier ist von Herrn Lisch am eben angeführten Ort, pag. 120, aufgeführt. Ein vierhörniges Schaf, über welches wir von H. v. Nathusius weitere Auskunft erwarten; der Esel, der Biber, die wilde Ente, der Hecht. In einer neusten Sendung, die sich, wie schon die frühern, durch den reichen Inhalt an Pferderesten von dem Knocheninhalt der schweizerischen Pfahlbauten sehr unterschied, fand sich endlich ein Nagelglied eines Seehundes, vermuthlich von Phoca vitulina, allein aus verschiedenen Gründen später Einschleppung verdächtig, und mehrere Knöchelchen der schwarzen Ratte (Mus rattus), die gerade umgekehrt dadurch, dass sie theilweise verkohlt sind, einen Stempel der Aechtheit als Pfahlbauinhalt an sich zu tragen scheinen, der bei dem allgemein angenommenen späten Import dieses Thiers nach Europa alle Aufmerksamkeit verdient. Auch Menschenknochen fehlen nicht in diesem Pfahlbau.

charakteristischen Raçen des Rindes und des Haushundes auch ein sehr kleines, ohne Zweifel zahmes Schwein, das von dem kleinen Schlag von Neuveville (Fauna der Pfahlbauten, pag. 167) und andern noch spätern Ablagerungen der Westschweiz sich nur durch geringere Kräftigkeit und auffälligeres Gepräge der Zähmung unterscheidet. Ausser diesen Thieren war auch Schaf und Ziege vertreten. Herr Strobel fügt dazu das Pferd und den Esel, sowie das Haushuhn, und von wilden Thieren den Hirsch, das Reh, das Wildschwein, den Bär und die Wassermaus, sowie die wilde Ente.*)

Einen fernern Fundort von Resten des Torfschweins bieten einige Knochenhöhlen *Süd-Frankreichs*, welche von Herrn Dr. Garrigou untersucht worden sind.**) Dieselbe Form scheint auch auf den *brittischen Inseln* nicht gefehlt zu haben; wenn wir die von Wilde gegebene Zeichnung eines in Irland aus Flusskies ausgegrabenen Schädels als richtig betrachten dürfen.***) In dem mir zugesendeten Knocheninhalt der Höhlen von Bédeilhac und Niaux bei Tarascon (Ariège) fanden sich Ueberreste vom Rind (vollkommen entsprechend der im Steinalter der Schweiz, namentlich in Robenhausen vertretenen Primignius-Race), Schaf, Ziege, Edelhirsch, Haushund (etwas grösser als derjenige unserer einheimischen Pfahlbauten), Wildschwein; allein überdies mehrere sehr charakteristische Schädelstücke von einem kleinen Schwein, von sehr kräftigem, Wildschweinartigem Gepräge, die indess in ihren Dimensionen und na-

---

*) *Pigorini* und *Strobel*, le terremare dell' Emilia, Torini 1862. — Mittheilungen der antiquarischen Gesellschaft in Zürich, XIV. 6. *Keller*, Pfahlbauten, fünfter Bericht, 1863.

**) Lettre à Mr. le Professeur N. Joly, Toulouse 1862. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 16. Novbr. 1863, 3. Oct. 1864.

***) Ancient Animals of Ireland, Dublin 1860, fig. 12.

mentlich auch im Gebiss mit dem Torfschwein aus Robenhausen, Wangen etc. vollkommen übereinstimmen. Auch diese Höhlen scheinen nach den steinernen Geräthschaften, die sie enthalten, schon in sehr früher Periode bewohnt gewesen zu sein, obschon sie keine erloschenen Thierarten enthalten, wie die ihnen benachbarten von Bouichetta.

Dieser letztere Umstand ist nicht ohne Gewicht. Liessen auch die Pfahlbauten der Schweiz und des Auslandes, in welchen noch keine einzige heutzutage völlig erloschene Thierspecies aufgefunden worden ist, nicht erwarten, das Torfschwein hier in so fremdartiger Gesellschaft zu finden, so schien ein solches Zusammentreffen nirgends näher zu liegen, als in den Höhlen von Süd-Frankreich, in welchen die Spuren alter menschlicher Bevölkerung an so vielen Orten gleichzeitig mit reichlichen Ueberresten erloschener Species zusammen liegen. Und doch ist noch keine einzige Stelle bekannt geworden, wo das Torfschwein mit dem Höhlenbär, mit Nashorn, Elephant, oder auch nur mit dem Rennthier zusammenliegend gefunden worden wäre; ja die Höhle von Bédeilhac, mit so charakteristischen Ueberresten von Geräthen und von Hausthieren der Steinperiode, ist nur einige Minuten entfernt von der über ihr liegenden Höhle von Bouicheta, in welcher Knochen vom Höhlenbär, der Hyäne, einer Löwenart, des Nashorns mit Steingeräthen ähnlicher Art, wie dort, begraben sind, und doch scheinen hier die Hausthiere der erstern Localität zu fehlen, eben so sehr als in den ähnlichen Inhalt bergenden Höhlen von Aurignac, Massat etc.

Wenn nicht der ununterbrochene Fortgang neuer und oft sehr unerwarteter Funde auf diesem Gebiet jeglichen Abschluss solcher Fragen mehr als je verböte, so müsste man demnach mit einem Theil der Fauna unserer Pfahlbauten, und namentlich mit ihren Hausthieren auch das Torfschwein von der Periode des Höhlenbärs und seiner

Zeitgenossen, ja auch selbst von der Periode des Aufenthalts des Rennthiers in Süd-Frankreich ausschliessen; der Urochs (Bos primigenius) wäre somit der einzige als wildes Thier ausgestorbene und auch der älteste Zeitgenosse des Torfschweins, und da er schon in Localitäten von unzweifelhaft höherem Alter als alle Ablagerungen mit Torfschwein vorkommt, so würde nach jetziger Sachlage das Auftreten des letztern in die spätere Zeit der Existenz des wilden Urochsen, oder auch in die Periode des Auerochsen (Bison europæus) fallen. In der Schweiz folgt diese Periode ohne Zweifel der Epoche der grössten Ausdehnung ihrer Gletscher nach. Doch wiederhole ich, dass wohl in keiner Periode der Geologie derartige Schlüsse, die sich auf Zeitalter beziehen, von denen wir erst Kenntniss erhalten haben, unsicherer waren als heute. Immerhin ist schon jetzt die Anwesenheit des Menschen in schon so früher Zeit constatirt, dass für die Zähmung und selbst für Kreuzung wilder Schweinearten alle mögliche Frist offen gelassen ist.

Nichts desto weniger gewinnt hiebei der Nachweis eines, wenn auch nur theilweisen indischen Ursprungs des Torfschweins ein erneutes Interesse, in sofern als eine sehr frühe Verbindung Europa's mit dem östlichen Asien hiedurch einen neuen Beleg erhält, eine Verbindung, die übrigens auf dem Gebiet unserer speciellen Frage nicht nur einmal, sondern wohl wiederholt und vielleicht auf verschiedener Strasse zu Stande gekommen ist.

Ueberblicken wir nämlich nochmals den nunmehr bekannten Schauplatz, wo wir Torfschweine, oder wenigstens Schweine antreffen, die davon nicht zu unterscheiden sind, und für welche also ein ähnlicher Ursprung wahrscheinlich ist, so sind es vornehmlich drei Stellen:

1. Das Gebiet der Pfahlbauten, und zwar nicht nur in der Schweiz, sondern in dem ganzen durch neuere Erfah-

rungen sehr erweiterten Gebiet, wo diese eigenthümliche Form menschlicher Ansiedlungen, oder eine parallele Culturstufe angetroffen wird, von der Nordsee bis an's adriatische Meer, und von Baiern bis nach Süd-Frankreich; denn wir dürfen wohl ganz unbedenklich alle die Punkte mit zu dem Gebiet dieses Thieres rechnen, wo wir dasselbe nicht im unmittelbaren Bereich jener Fischerdörfer, sondern im Besitz von Höhlen- oder Landbewohnern überhaupt finden, wie die Ansiedlungen am Ebersberg und die Höhlen des schweizerischen Jura und Süd-Frankreichs. — Dass auch die brittischen Inseln in das Gebiet dieses kleinen Schweines gehören werden, ist aus sehr vielen Gründen wahrscheinlich und scheint aus den Andeutungen Wilde's über Irland (a. a. O.) direct hervorzugehen. Mit allem Recht dürfen wir daher in diesem Sinne das Torfschwein das keltische Schwein nennen, ohne in diesen Namen irgend eine nähere Bedeutung legen zu wollen, als ihm bisher gegeben worden ist.

2. Ein zweites Gebiet des Torfschweins scheint der Boden des classischen Alterthums zu bilden, und zwar nach den oben gemachten Andeutungen nicht nur Italien, sondern auch Griechenland; auf diesem Boden, der sich nach den Angaben von Nathusius überhaupt längs der ganzen europäischen Küste des Mittelmeeres ausdehnt, gebührt dem Thier sein alter Name romanisches Schwein.

3. Ein drittes Gebiet ist durch die Arbeiten des Hrn. Jeitteles im östlichen Theil von Europa aufgedeckt worden, zunächst zwar nur noch in ältern Ablagerungen Mährens. Allein die sehr grosse Verwandtschaft dieses alten Hausthieres mit dem heutigen krausen Schwein macht es zum mindesten höchst wahrscheinlich, dass wir auch das ungarische Schwein als einen Zweig jenes indo-europäischen Hausthierstammes zu betrachten haben.

In wiefern nun diese drei Gebiete ihre Hausthiere

selbstständig erworben, oder einander übertragen und ausgetauscht haben mögen, solches zu entscheiden sollte eben letztes Resultat derartiger Untersuchungen dereinst sein können, von welchem wir aber noch fern sind; vor der Hand öffnen die mitgetheilten Thatsachen nur einer Anzahl von Conjecturen Thür und Thor, welche auf ganz andern Gebieten schon oft erhoben worden sind; es wiederholt sich auch hier die Frage, ob wohl das keltische Schwein, das wir nunmehr auf dem eignen Boden Italiens kennen, sich hier unmittelbar in das romanische fortgesetzt habe, oder ob nicht vielleicht auch Griechenland als eine zweite, vielleicht nicht viel jüngere Bezugsquelle oder vielmehr Bezugsstrasse zu betrachten sei; wobei sich denn auch für das Hausthier der rhätischen Alpen dieselbe Alternative eröffnet, wie für seinen Besitzer, einmal zu erscheinen als südlichster in die Gebirgsthäler zurückgedrängter Vorposten eines nördlich von den Alpen lebenden grössern Stammes, und wieder als nördlichster über die Alpen hinübergeworfener Ast einer ursprünglich südlichen Bevölkerung. Ohne im mindesten hier eine fernere Lanze in diesen alten Streit tragen zu wollen, will ich indess nur beiläufig bemerken, dass für das Hausthier hier der Thatbestand mit weitaus grösserer Wahrscheinlichkeit für die erstere Annahme zu sprechen scheint, als für die zweite.

Eben so unsicher bleiben einstweilen die Beziehungen des östlichen Stammes, den ich wohl den ungarischen nennen darf, zu dem keltischen und zu dem romanischen, welcher letztere namentlich in den von ihm erhaltenen Portraits eine Familienähnlichkeit mit dem ungarischen nicht verkennen lässt. Dürften wir unbedingt das heutige ungarische Schwein mit dem alten mährischen identificiren, wozu ich nach den Ergebnissen obiger Tabelle nicht ungeneigt bin, so würden wir jedenfalls den Eindruck gewinnen, als ob dieser Zweig aus der alten Heimath reichlichere oder

häufigere Auffrischung erhalten hätte, als die beiden andern. Auch möchte ich vermuthen, dass vielleicht die weitere Verfolgung dieses östlichsten Zweiges am ehesten zur Entdeckung des wie mir scheint noch unbekannten Factors führen könnte, welcher nebst dem entlegenen ostasiatischen Factor diese im ganzen Alterthum so reichlich verbreitete Mischform erzeugte.

Bleibt somit auch auf diesem Gebiet antiquarischen Thierstudiums eine so grosse Menge von Fragen offen, welche nur durch die Jugend dieser Art der Forschung entschuldigt werden kann, so möchten doch auch diese geringen Erfolge von neuem aufmuntern zur sorgfältigen Sammlung der so lange Zeit bei Seite geworfenen Materialien solcher Untersuchungen.

Anhang.

Ueber Sus verrucosus Müller und Schlegel.

Da die vorliegende Arbeit durchweg nur darauf ausging, zu den ausgezeichneten und bahnbrechenden Arbeiten von Nathusius Beiträge zu liefern, so wird es mir deren verehrter Verfasser, dem ja diese Beiträge zunächst gewidmet sind, auch am ehesten gestatten, auch zu dem Anhang seiner Schrift, welcher eine der vielen ostasiatischen Formen wilder Schweine zur nähern Kenntniss bringt, meinerseits einige Beiträge zu liefern. Ich bin dazu in Stand gesetzt durch die Erwerbung von drei Schädeln, männlichen und weiblichen Geschlechts, des javanischen *Sus verrucosus* Müller und Schlegel.

Die Profillinie des Gesichtes ist auch an diesen Schädeln geradlinig, wie beim Wildschwein; nur an dem einen

der zwei männlichen Köpfe*) ist eine schwache Einknickung an der Nasenwurzel bemerkbar, wie sie gelegentlich auch beim Wildschwein sich vorfindet; durchweg fällt aber die Scheitelgegend in sanfter Wölbung nach der Occipitalkante abwärts, so dass die höchste Stelle des Schädels merklich weiter nach vorn liegt, als bei dem europäischen Wildschwein. Der Schädel bildet einen höhern Kegel als bei dem letztern, und die Occipitalfläche ist noch mehr nach hinten geneigt als bei diesem. Die Schläfengrube ist sehr scharfkantig und rechtwinklig von der Stirnfläche abgegrenzt, so dass letztere selbst mit einem vorstehenden Rand jene überragt; auch bildet die Schläfe nicht eine convexe Fläche, wie beim europäischen Thier, sondern sie ist mehr oder weniger tief ausgehöhlt. Der Jochfortsatz des Stirnbeins steht nicht nach aussen, sondern ist stark nach unten gebogen. Die Augenhöhlen sind eigenthümlich klein und von rundem Umfang. Der Jochbogen ist sehr verschieden von unserm Wildschwein, wenig steil und wenig hoch, dafür aber namentlich an seiner vordern Wurzel sehr dick und stark angeschwollen, mit convexer Aussenfläche, im Schläfentheil dagegen concav ausgehöhlt und sehr wenig nach oben gerichtet. Er ist dabei so nach aussen gedreht, dass sein unterer Rand vom Schädel mehr absteht, als der obere, während bei dem europäischen Wildschwein die Aussenfläche vertikal steht; sein unterer Rand bildet einen einfachen, schwach convexen Bogen. In Folge der flachen Schläfengrube und der weit abstehenden und wenig

*) An diesem Kopf, dem grössten und ältesten unter den drei mir vorliegenden, fehlt linkseits der obere Eckzahn gänzlich, eine kleine oberflächliche Grube zeigt nur, dass hier im Zahnfleisch ein kleines hinfälliges Zähnchen gesteckt haben mochte. Nichts desto weniger ist der Knochenkamm über der Alveole hier gleich stark entwickelt, wie rechterseits, wo ein wohl ausgebildeter Eckzahn ist.

von der horizontalen Richtung abweichenden Jochbogen ist die vom Jochfortsatz des Schläfenbeins gebildete hintere Wand der Schläfengrube wenig geneigt, kurz und breit, während sie bei unserm Wildschwein steil, lang und schmal ist.

Die ganze Seitenfläche des Gesichts ist auffallend concav und rinnenartig ausgehöhlt. Schon die Augengegend steht weniger vor als bei dem europäischen Wildschwein, weil der Stirn- und Jochrand der Augenhöhle nach innen gewendet sind, allein auch der Thränenbeinrand derselben ist stark concav, und von da an bildet die ganze seitliche Gesichtsfläche eine sehr tiefe vom Stirn- und Nasenrand überdachte Aushöhlung, welche selbst nicht in der Gegend des Caninkammes unterbrochen ist.

Das Thränenbein ist kurz, sein unterer Rand gleich lang, wie seine Höhe, und auch der obere Rand wenig länger als der untere. Das Mittel aus den mir vorliegenden Schädeln ergab Höhe = 1, Länge des untern Randes 1.13, des obern Randes 1.84; ein Verhältniss, das von demjenigen am europäischen Wildschwein vollkommen verschieden ist. Dabei erstreckt es sich nach unten bis auf den Jochbogen, während bei dem gemeinen Wildschwein seine untere Nath hoch über dem Jochbogen bleibt. In diesem höchst charakteristischen Verhalten des Thränenbeins liegt ein neuer Beleg für den Werth, den dieses von Nathusius zuerst verwendete Merkmal bei diesem Thiergeschlecht für Unterscheidung der verschiedenen Formen bietet. Dabei ist das Thränenbein tief ausgehöhlt, mit starker Knochenwarze am obern Rand. Der vordere Augenhöhlenrand ist nach dem Jochbogen hin sehr verdickt und rollenartig ausgeschweift, so dass er beinahe eine Rinne bildet, welche aus der Augenhöhle nach der Wangenfläche führt; und das Thränenbein bildet in seinem untern Theil, wo es stark nach rückwärts geneigt ist, den Boden dieser Rinne und

unterscheidet sich dadurch höchst auffallend von demjenigen des europäischen Wildschweins, wo es annähernd vertikal in der Gesichtsfläche und vom Jochbogen entfernt bleibt. In seiner obern vordern Ecke sendet es überdiess bei beiden Arten eine verschieden lange Spitze in den Zwischenraum zwischen Stirnbein und Oberkiefer.

Der Knochenkamm der Eckzahn-Alveole verhält sich wie bei dem europäischen Wildschwein; bei alten Schädeln wird sein freier Rand sehr dick und wulstig. Die Zwischenkiefer sind an ihrem vordern Rand kürzer und steiler abgeschnitten, als bei letzterem, wo sie zipfelartig sich nach vorn verlängern; nach hinten bilden sie eine einfache, geradrandige Spitze; ihre Seitenfläche steht ziemlich vertikal und ist nur gegen den Alveolarrand hin nach aussen geneigt.

In der Oberflächenansicht bildet der Schädel des javanischen Schweines eine regelmässigere Kegelform, als bei dem europäischen; die Stirnfläche stellt einen sehr gestreckten, in der Orbitalgegend nur wenig erweiterten Rhombus mit äusserst offenen Seitenwinkeln dar, die Parietalfläche ist relativ breiter als bei dem letztern*) und die Occipitalfläche legt sich an diese mit sehr breitem, querem und beidseits weit vorstehendem Rand an. Die ganze Schädeloberfläche ist nach der Quere sanft und gleich-

*) Um so mehr muss ihr vollständiges Verschwinden an dem von Schlegel abgebildeten Schädel (Tab. 32, Fig. 1) auffallen, der überdiess durch sehr verschiedene Umrisse im Allgemeinen, durch die ziemlich vertikale Stellung seiner Jochbogen, durch den sehr eigenthümlichen Verlauf der Stirn-Nasen-Nath, durch Fehlen der Seitenränder der Præmolaren etc. etc. mannigfach von dem in Fig. 3 u. 4 abgebildeten, sowie von den vor mir liegenden Schädeln von Sus verrucosus abweicht und die Vermuthung weckt, als ob hier vielmehr ein männlicher Schädel von Sus barbatus abgebildet sei.

förmig gewölbt und geht im Gesichtstheil mit rundlichen Kanten in die Seitenflächen über; auch die Wölbung der Nasenfläche hält gleichförmig an bis vorn, wobei die Breite der Nasenbeine nach vorn stetig und rasch abnimmt; diese bilden auch den Rand gegen die Wangenfläche, und nicht die Kieferknochen, wie beim europäischen Schwein. Von oben gesehen sind daher bei dem javanischen Thier die Kieferbeine in der Oberfläche gar nicht, die Zwischenkiefer kaum sichtbar. Die von Schlegel gegebene Abbildung Fig. 3, Tab. 32 *) stellt alle diese Verhältnisse der obern Ansicht sehr gut dar, mit Ausnahme der eigenthümlichen Verjüngung der Nasenbeine. Weniger charakteristisch sind dagegen die Seitenansichten, welche namentlich über das höchst eigenthümliche Verhalten des Thränenbeins keinen Aufschluss geben. Von den unter sich durchweg sehr ähnlichen Schädeln unsers Museums weicht die Schlegel'sche Zeichnung Fig. 2 hauptsächlich im Jochbogen ab; sehr gut stellt dagegen Fig. 4 diese Gegend dar; dafür aber steigen hier Schläfe und überhaupt der ganze Hinterkopf viel steiler in die Höhe, als selbst bei meinem weiblichen Schädel.

Die Occipitalfläche ist weniger ausgehöhlt, als bei dem europäischen Wildschwein, und ihre Seitenränder ragen nach hinten nicht so flügelartig vor. Der Occipitaltheil des Schläfenbeins ist auffallend niedriger als bei letzterm und in Folge davon steht das Unterkiefergelenk merklich höher. Bei Sus scrofa liegt diese Gelenkfläche nemlich so ziemlich in der Höhe der Hirnbasis, bei Sus verrucosus weit höher; überdiess sind hier die Gelenkflächen mehr in die Quere ausgedehnt und nach innen durch einen stark vorragenden Rand vom mastoiden Theil des Schläfenbeins begrenzt.

---

*) Verhandel. over de natuurlyke geschiedenis der Nederlandsche Overzeesche bezittingen.

Auch die Unteransicht des Schädels von Sus verrucosus bildet ein weit schmäleres Dreieck als bei Sus scrofa; die Gaumenfläche ist ferner von der Schädelbasis weniger entfernt als bei diesem. Die Bullae osseae sind ungewöhnlich stark ausgebildet und erreichen die Höhe der Flügelfortsätze der Gaumenöffnung, während sie bei Sus scrofa weit über denselben zurückbleiben. Die hintere Gaumenöffnung ist mehr nach hinten gerückt und gleichzeitig niedriger und schmäler als bei Sus scrofa; in ihrem Dach finden sich in der Fläche des Keilbeins unmittelbar neben der Spitze des Vomer tiefe Gruben, welche ich bei den europäischen Schädeln nicht kenne.

Auch die hintere Oeffnung des Infraorbitalkanals ist bedeutend enger als bei letztern.

Der hintere Rand des Gaumens ist in seiner Mitte deutlicher und tiefer ausgeschnitten als bei unserm Wildschwein, und vor ihm, zwischen den hintersten Backzähnen, finden sich zwei kleine Höcker neben der Gaumennath, welche ich beim Wildschwein ebenfalls noch nicht gesehen habe.

Der Unterkiefer besitzt einen breiten und steil aufsteigenden Ast mit sehr breitem Kronfortsatz und walzenförmigem Gelenkfortsatz, welcher mehr von aussen nach innen geneigt ist als bei Sus scrofa. Der horizontale Ast nimmt nach vorn an Höhe stetig ab, seine Symphyse ist sehr nach vorn geneigt; im Symphysenwinkel befindet sich ein starker Muskelhöcker.

Auch in Bezug auf das Gebiss kann ich zu den Angaben von Nathusius, die ich vollkommen bestätige, noch folgendes beifügen.

Die hintern Backzähne zeigen eine so breite Basis ihrer Krone, dass sich dieselbe nach der Kaufläche hin merklich verjüngt. Der vordere und der hintere Ansatz ist an diesen Zähnen stärker ausgebildet als bei Sus scrofa, wodurch die Zähne namentlich an ihrem vordern Umfang we-

sentlich breiter erscheinen; der hintere Ansatz ist dagegen nicht in die Quere gedehnt, sondern eher in die Länge, wodurch die Zähne nach hinten schmäler und spitziger erscheinen als beim europäischen Wildschwein. An M. 3 ist dieser hintere Ansatz nach dem selben Plan gebaut, wie bei unserm Wildschwein, aber unregelmässiger; er besteht aus drei nach innen zusammen neigenden Mittelwarzen: an ihre Aussenseite lehnt sich sodann ein Kranz von 3—4 kleinern Warzen, an die Innenseite ein unregelmässiger niedriger Hügel. Bei dem europäischen Wildschwein sind die Nebengebilde der Aussen- wie der Innenseite undeutlicher und unregelmässiger ausgebildet.

Auch bei Sus verrucosus finden sich Basalwarzen in der Mitte der äussern und der innern Seite der Backzähne gelegentlich aber unregelmässig ein. Meistens aber findet man zwischen den zwei Haupthügeln der Aussenseite eine tiefe Bucht, gebildet durch eine Anzahl von tief eingeknickten Schmelzfalten der Krone, innen dagegen eine mit der Krone innig verbundene Basalwarze.

Der Bau der Krone selbst folgt demselben Typus, wie bei Sus scrofa; allein die zwei Hügel des hintern Querjoches sind offenbar einander mehr genähert, als diejenigen des Vorjoches, wodurch der Zahn durchweg nach hinten merklich schmäler wird als bei unserm Wildschwein, um so mehr, als auch der vordere Zahnansatz in die Quere, der hintere in die Länge sich ausdehnt.

Die Vorderbackzähne sind seitlich comprimirter als bei Sus scrofa und daher die Gaumenfläche nach vorn relativ breiter; ihre Structur ist übrigens ähnlich, allein mit einem für das javanische Schwein sehr bezeichnenden Merkmal: ihre Aussenfläche ist nemlich weniger gewölbt als bei dem europäischen Schwein und überdiess von zwei sehr deutlich vorspringenden Seitenrändern eingerahmt, welche eine Analogie bilden zu den starken vordern und hintern An-

sätzen an den Molaren; nur am vordersten Zahn, P. 4, fehlen diese Ränder fast ganz. Fig. 4, Tab. 32 in den Schlegel'schen Abbildungen stellt dieses Merkmal gut dar.

In den Eckzähnen des Oberkiefers finde ich keinen merklichen Unterschied von denjenigen des europäischen Wildschweins; sie mögen vielleicht etwas platter, d. h. weniger cylindrisch sein als bei diesem.

Die obern Schneidezähne sind vor Allem dichter gedrängt als bei Sus scrofa, so dass die Alveolen sich berühren, während sie bei letzterer Art weit auseinander liegen. Ferner sind alle Schneidezähne merklich grösser als bei unserm Wildschwein, und namentlich ist Inc. 1 in eigenthümlicher Weise nach innen und abwärts, selbst fast nach rückwärts gekrümmt, in einer Weise, wie wir diess bei Sus scrofa nicht sehen.

Die Backzähne des Unterkiefers sind nicht in demselben Grade massiv, wie am Oberkiefer, dafür aber nicht vertikal eingesetzt, sondern so, dass die Kronen sich merklich nach innen neigen. Am stärksten zeigt sich diess am letzten Backzahn, der überdiess in seinem hintern Theil etwas nach aussen zurückgeknickt ist, namentlich an jüngern Thieren, wo dieser Zahn dem vertikalen Unterkieferast noch sehr nahe steht. Auch hier wiederholt sich übrigens die nach vorn breite, nach hinten spitze Form der Oberkieferzähne, wenigstens an M. 3 und 2, welcher letztere Zahn beim europäischen Wildschwein durchweg hinten breiter ist als vorn. Auch hier finden sich statt der Basalwarzen am Aussenrand Einknickungen der Schmelzwand. Der Talon von M. 3 besteht zunächst aus einem dritten Hügelpaar, und dann noch aus einer nach aussen schiefen Reihe von 2—3 Mittelhügeln, an die sich auf der Innenseite ein Kranz von niedrigen Warzen anschliesst, die an der Aussenseite fehlen.

Die Vorderbackzähne zeigen wieder die so charakteristischen Seitenränder, wie am Oberkiefer.

Sehr eigenthümlich ist die Gestalt der untern Eckzähne. Während bei dem europäischen Wildschwein an dem dreiseitigen Prisma, das dieser Zahn bildet, die nach innen gekehrte Seite weitaus die breiteste ist, dann die hintere, während die äussere nur etwa halb so breit ist, als die letzte, so sind am Eckzahn von Sus verrucosus Innen- und Aussenseite gleich breit, die Hinterseite dagegen am schmalsten. Diess prägt sich natürlich auch im Umriss der Alveole dieses Zahnes ab, welche überdiess bei Sus verrucosus weniger aus der Richtung des Kieferrandes vortritt als bei Sus scrofa.

Die untern Schneidezähne sind bei Sus verrucosus weniger nach vorn zusammen geneigt als bei Sus scrofa, und besitzen daher auch einen wesentlich breitern vordern Kaurand. Inc. 3 ist dabei merklich grösser und breiter als bei dem europäischen Wildschwein.

Langgestreckte Kegelform des Kopfes, schmale nach der Occipitalkante allmählig abfallende Stirn, gleichförmige quere Wölbung der Schädeloberfläche auf ihrer ganzen Ausdehnung, tiefe Concavität der Seitenflächen des Schädels und kurze hohe Gestalt des Thränenbeins, das bis auf den Jochbogen hinabreicht, eigenthümliche vorn breite, nach hinten sich verjüngende Gestalt der Molaren, compresse Gestalt der von vorragenden Seitenrändern eingefassten Præmolaren, ganz eigenthümliche Gestalt des untern Eckzahns und endlich dichte Stellung und bedeutende Grösse der Schneidezähne sind demnach die Merkmale, welche Sus verrucosus von Sus scrofa sehr gut unterscheiden lassen, und auch gleichzeitig jeden Antheil dieser javanischen Art an der Erzeugung irgend welcher heute bekannten Culturform des Schweines gänzlich ausschliessen.

Zur Vervollständigung dieser Angaben sind die auf

eine Schädellänge von 100 Millim. reducirten Messungen an den vor mir liegenden zwei männlichen und an einem weiblichen Schädel der besprochenen Species dem obigen Tableau angehängt worden, und zur Abschätzung dieser Werthe habe ich schliesslich in einer letzten Colonne die Mittelwerthe aus 8 Schädeln des männlichen europäischen Wildschweines beigefügt (5 von Nathusius, 3 aus Basel), woraus einmal die Unterschiede zwischen der europäischen und der javanischen Art, allein auch die Geschlechtsunterschiede bei beiden Arten, sofern sie durch diese Messungen ausdrückbar sind, hervorgehen.

Die Mittelmaasse männlicher Schädel belegen einige der oben gemachten Angaben in deutlichster Weise. Ausser grösserer Höhe des Schädels (N. 28 der Tabelle) zeigt sich beim javanischen Schwein eine grössere Länge des Profils (N. 2), in Folge von Verlängerung der hintern Stirnhälfte, während die vordere bei beiden Arten gleich, und die Nase bei der javanischen Art selbst kürzer ist. Ferner ragt der Gaumen bei letzterer Art etwas weiter nach hinten (N. 10, 12), während umgekehrt die Schnauze etwas kürzer ist (13). Die regelmässigere Kegelform des Schädels der javanischen Art drückt sich dadurch aus, dass der Schädel im Jochtheil und im Intermaxillartheil etwas breiter ist als bei der europäischen Art (N. 14, 19), während er zwischen diesen Punkten hinter ihr an Breite zurückbleibt.

Dieselben Ergebnisse liefert die Vergleichung der Colonnen für die weiblichen Schädel beider Arten. Nur zeigt sich hier eine etwas andere Ausbildung des Hinterkopfes. Trotz längerm Hinterhaupt (N. 8) ragt dasselbe nach hinten weniger vor als bei dem europäischen Schwein (N. 2), allein dafür wird die Schädeloberfläche gewissermaassen nach vorn gedrückt und dadurch die Schädelbasis verlängert. Es zeigt sich diess in der grossen Profillänge N. 4, trotz geringer Ausdehnung der Nasenbeine (6), sowie in

der Ausdehnung der Schädelachse (N. 9). Es erfolgt also hier beim weiblichen Geschlecht bereits physiologisch jene Verschiebung der Hirncapsel, oder vielmehr der Knochenmasse des Occiput nach vorn (um eine imaginäre fixe Axe, welche etwa im vordern Keilbein liegen müsste), welche von Nathusius in so einleuchtender Weise als Haupterfolg der Cultur nachgewiesen worden ist: demgemäss ist denn auch die vordere Stirnhälfte (N. 7) die einzige Grösse, welche nicht nur bei den Geschlechtern je einer Species, sondern sogar bei beiden Geschlechtern und beiden Species constant bleibt.

Beim europäischen Wildschwein erscheinen diese Geschlechtsunterschiede, sofern sie sich in den gegebenen Messungen abspiegeln, etwas weniger auffällig als bei dem javanischen. Sie beruhen hier besonders in allgemeiner Abnahme der Breitendimensionen beim weiblichen Thier (der freilich einzelne weibliche Schädel von Java übertraf an relativer Breitenausdehnung alle die drei männlichen), während die Verkürzung des Occiput (N. 2, 4, 8) geringer ausfällt als bei dem javanischen Schwein, und die Verlängerung der Schädelbasis sich höchstens noch in Position 10 bemerklich zu machen scheint. Constante Grössen bei beiden Geschlechtern sind hier nur vordere Stirnlänge, Nasenlänge und Gaumenlänge, obschon letzterer beim weiblichen Geschlecht etwas anders zusammengesetzt zu sein scheint, als beim männlichen, d. h. einen kürzern Incisiv- und einen längern Molartheil zu enthalten scheint als bei dem letztern.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

VIERTER THEIL. ZWEITES HEFT.

BASEL.
SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1865.

CHEMIE.

Mittheilungen von C. F. Schönbein

vom September 1864 bis zum August 1865.

I.

Ueber das Verhalten des Ozons und Wasserstoffsuperoxides zum Cyanin.

Vor einigen Jahren wurde in der Farbenfabrike des Herrn Müller von Basel ein prachtvoll blauer Farbstoff zum Behufe der Seidenfärberei im Grossen dargestellt, welcher unter dem Namen „Cyanin" in Handel gelangte, seiner geringen Haltbarkeit wegen jedoch bald ausser Gebrauch kam. Man erhielt denselben aus einer Verbindung des Leucolins (C^{18} H^7 N) oder Lepidins (C^{20} H^9 N) oder auch beider Basen mit Jodamyl durch Behandlung mit kaustischer Natronlauge und die Herren Dr. Nadler und Merz in Zürich, welche das reine (krystallisirte) Müller'sche Blau einer Analyse unterwarfen, gaben ihm die empirische Formel C^{56} H^{33} N^2 J.

Charakteristisch für den Farbstoff ist seine ausserordentliche Empfindlichkeit für die Säuren, durch welche dessen geistige Lösung augenblicklich entfärbt, durch Al-

kalien aber wieder gebläuet wird, auf welches Verhalten ich weiter unten zurückkommen werde.

Auf den Wunsch des Herrn Dr. Martius stellte ich unlängst mit diesem Chemiker einige Versuche über die Einwirkung des Ozons auf das Cyanin an, aus welchen hervorgieng, dass Letzteres rascher als irgend ein anderer bekannter Farbstoff durch das genannte oxidirende Agens gebleicht werde, wie daraus abzunehmen war, dass Streifen weissen Filtrirpapieres mittelst einer alkoholischen Lösung des Cyanins merklich stark gebläuet, schon vollkommen farblos erschienen, nachdem sie nur wenige Sekunden lang der Einwirkung einer mässig starken Ozonatmosphäre ausgesetzt gewesen waren, während z. B. durch Indigo- oder Lakmustinktur eben so tief gefärbtes Papier unter den gleichen Umständen zu seiner vollständigen Entbläuung eine viel längere Zeit erforderte.

Dass der durch electrische Entladungen ozonisirte Sauerstoff gleich dem bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretenden Ozon auf das Cyanin einwirken werde, liess sich zwar mit Sicherheit voraussehen; doch habe ich mich mittelst einer kräftig wirkenden Rhumkorff'schen Vorrichtung durch den Augenschein von der Gleichheit dieser Einwirkung überzeugen wollen. Wurde ein mit Cyaninlösung gebläueter und mit Wasser benetzter (um die Entzündung zu verhüten) Papierstreifen seiner Breite nach langsam zwischen den Entladungsspitzen des Inductionsapparates durchgeschoben, so entstand eine weisse Linie da, wo die überschlagenden Funken das gefärbte Papier getroffen hatten.

Diese vorläufigen Ergebnisse veranlassten mich, weitere Versuche über den gleichen Gegenstand anzustellen, welche zur Ermittlung von Thatsachen geführt haben, die nach meinem Dafürhalten ein allgemeines wissenschaftliches Interesse besitzen und überdiess demjenigen Chemiker, der

das Müller'sche Blau einer genauern Untersuchung zu unterwerfen beabsichtigen sollte, in mehr als einer Hinsicht als Anhaltspunkte dienen können.

Die grosse Lückenhaftigkeit der nachstehenden Arbeit kann Niemand stärker fühlen, als ihr Urheber selbst; ich darf aber und will auch dieselbe mit dem Umstand entschuldigen, dass zur Anstellung so vieler Versuche mir nur wenige Gramme des merkwürdigen Farbstoffes zu Gebot standen, so dass ich glaube, diese so winzige Menge haushälterisch genug und nicht ohne allen Nutzen für die Wissenschaft verwendet zu haben.

Anstatt der gefärbten Papierstreifen wendete ich Wasser an, welches 5% conzentrirter alkoholischer Cyaninlösung enthielt und desshalb auf das Tiefste gebläuet war. Diese Flüssigkeit, welche ich der Kürze halber in der Folge mit dem Namen „Cyaninwasser" bezeichnen will, brauchte ich, um sie vollkommen zu entblauen, nur wenige Sekunden lang mit ozonisirtem Sauerstoff zu schütteln, falls nämlich die Menge des angewendeten Cyaninwassers nicht zu gross und das Ozon reichlich genug vorhanden war. Wurde mit Letzterem die Flüssigkeit nicht länger behandelt, als diess ihre Entbläuung erheischte, so erschien sie schwach bräunlich gefärbt, um jedoch vollkommen klar und farblos durch das Filtrum zu gehen. Man würde sich nun stark irren, wollte man aus dieser Farblosigkeit schliessen, dass in der Flüssigkeit kein Cyanin mehr enthalten sei, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Ein glänzendes Thalliumstäbchen mit dem frisch gebleichten Cyaninwasser in Berührung gebracht, verursacht eine noch merklich starke Bläuung der Flüssigkeit; die gleiche Wirkung bringen einige Tropfen schweflichter Säure hervor, aber nur vorübergehend, indem die Färbung eben so schnell wieder verschwindet, als sie zum Vorschein gekommen; auch die wässerige Lösung der arsenichten Säure

bläuet das gebleichte Wasser, welche Färbung nur von kurzer Dauer ist; eben so bläuen vorübergehend die Schwefelwasserstoff-, Cyanwasserstoff- und Pyrogallussäure, während Ferrocyankalium, Jodwasserstoff und Jodkalium eine beständige Bläuung verursachen. Auch der Weingeist, Holzgeist, das Aldehyd, Bittermandelöl, Glycerin, Aceton und noch manche Andere flüssige Materien organischer Art bläuen das gebleichte Wasser, falls sie ihm in gehöriger Menge beigemischt werden, wie diess ebenfalls die Alkalien thun. Ich bemerke noch, dass in allen Fällen, wo die hervorgerufene Bläuung eine andauernde ist, dieselbe durch Säuren, z. B. durch verdünnte SO_3 augenblicklich wieder aufgehoben wird, mit Ausnahme derjenigen, welche das Jodwasserstoff und Jodkalium verursacht. Durch welches Mittel aber auch das gebleichte Cyaninwasser wieder gebläuet werden mag, so färbt sich dasselbe nicht mehr so tief, als es vor seiner Behandlung mit Ozon gewesen und ich darf hier die weitere Thatsache nicht unerwähnt lassen, dass die durch eine der genannten reducirenden Substanzen, z. B. durch HS hervorgerufene Bläuung beim Zufügen eines gelösten Alkalis noch tiefer gefärbt wird.

Diese Bläuungsfähigkeit ist jedoch keine andauernde Eigenschaft des gebleichten Wassers: sie verschwindet langsam in vollkommener Dunkelheit, rascher im Zerstreueten — und am Schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte, wobei noch zu bemerken ist, dass die durch die oxidirbaren Materien HS, SO_2, AsO_3 u. s. w. bewerkstelligte Bläuung in eben demselben Grade schwächer wird, in welchem die Stärke dieser durch Alkalien hervorgerufenen Färbung abnimmt, so dass wenn Jene aufhören, die Flüssigkeit zu bläuen, auch das Kali, Ammoniak u. s. w. eine solche Färbung nicht mehr verursachen.

Wird das bläuungsunfähig gewordene gebleichte Cyaninwasser der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes

ausgesetzt, so fängt es bald an, sich abermals zu bläuen, um schon nach einer halbständigen Besonnung tief gefärbt zu erscheinen, gleichgültig ob die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung gestanden oder nicht und ich will noch beifügen, dass die Anwesenheit kleiner Mengen freier Säuren oder Alkalien diese Lichtwirkung verhindert.

Der unter diesen Umständen auftretende Farbstoff ist im Wasser nicht gelöst, sondern nur äusserst fein mechanisch zertheilt, wesshalb derselbe von einem doppelten Filtrum vollständig zurück gehalten wird und die Flüssigkeit nur licht kirschroth gefärbt, aber vollkommen klar abläuft, welche Färbung durch Säuren aufgehoben und durch Alkalien wieder hervorgerufen wird. Hat man das Sonnenlicht hinreichend lange auf das gebleichte Wasser einwirken lassen, so scheidet sich aus ihm kein weiterer Farbstoff aus, was daran bemerkt wird, dass die filtrirte Flüssigkeit bei fortgesetzter Besonnung ihre kirschrothe Färbung nicht mehr verändert. Kaum dürfte noch die Bemerkung nöthig sein, dass die freiwillige Bläuung des durch Ozon gebleichten Cyaninwassers auch im zerstreueten — obwohl viel langsamer als im unmittelbaren Sonnenlichte stattfindet, in der Dunkelheit aber durchaus nicht erfolgt, wie lange man auch unter diesen Umständen die Flüssigkeit sich selbst überlassen mag.

Was den besagten auf dem Filtrum zurückbleibenden Farbstoff betrifft, so löst sich derselbe ähnlich dem Cyanin in Weingeist mit tief und rein blauer Farbe auf, unterscheidet sich aber von Letzterm schon wesentlich dadurch, dass seine alkoholische Lösung durch Säure nicht entbläuet wird. Weiter unten werden wir in einem eigenen Abschnitte noch einige weitere Eigenschaften dieses durch Licht erzeugten Farbstoffes kennen lernen und es sei hier nur noch so viel über ihn bemerkt, dass er, wenn im Wasser zertheilt und der weitern Einwirkung des Sonnen-

lichtes ausgesetzt, auch bei Ausschluss des Sauerstoffes sich in einen andern Farbstoff umwandelt, welcher im Wasser mit kirschrother Farbe sich löst, durch Säuren entfärbt und durch Alkalien wieder geröthet wird.

Behandelt man das Cyaninwasser länger als zu seiner Entbläuung nöthig ist mit ozonisirtem Sauerstoff, so verschwindet schnell die anfänglich eintretende bräunliche Trübung wieder und zeigt die völlig farblos und klar gewordene Flüssigkeit nicht mehr die Eigenschaft, durch reducirende und alkalische Substanzen sich bläuen zu lassen, wohl aber noch die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Lichtes sich noch ziemlich tief blau zu färben und den vorhin besprochenen Farbstoff zu erzeugen.

Die erwähnten Ergebnisse lassen sich bequem auch mit cyaninhaltigen Papierstreifen erhalten; denn lässt man dieselben in ozonisirter Luft nicht länger verweilen, als eben zu ihrer Entbläuung nöthig ist, so zeigen sie noch ein bräunliches Aussehen und führt man sie in diesem Zustande in Ammoniak-, HS- oder SO_2-Gas ein, so bläuen sich dieselben sofort noch deutlichst, um jedoch in letzterm Gas ihre Färbung rasch wieder zu verlieren. Auch wird so gebleichtes Papier da gebläuet, wo man es mit einem Thalliumstäbchen stark berührt oder mit einem Tropfen Bittermandelöl benetzt, und kaum brauche ich beizufügen, dass das fragliche Papier dieses Bläuungsvermögen im Licht schneller als in der Dunkelheit verliere und auch dadurch einbüsse, dass man es länger in der Ozonatmosphäre verweilen lässt, als diess seine Entbläuung erfordert. Immer besitzt aber ein solcher Streifen noch die Eigenschaft, im unmittelbaren Sonnenlichte rasch, im zerstreueten langsamer sich zu bläuen. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass das mit Ozon behandelte Cyaninwasser, wenn mit SO_3 schwach angesäuert, den Jodkaliumkleister tief bläuet, mit Pyrogallussäure sich bräunt und die ungesäuerte Flüssig-

keit durch einige Tropfen Kali- und Sublimatlösung weisslich getrübt wird, welche Reactionen auf das Vorhandensein kleiner Mengen salpetrichtsauren Ammoniakes hindeuten. Gegen mein Erwarten liess sich in dem gebleichten Cyaninwasser kein Jod nachweisen. Es fragt sich nun, wie es komme, dass das Cyaninwasser durch die anfängliche Einwirkung des Ozons entbläuet und doch noch unzerstörten Farbstoff enthalten könne. Obwohl eine völlig genügende Beantwortung dieser Frage dermalen noch nicht möglich ist, so will ich doch auf einige Puncte aufmerksam machen, welche zum richtigen Verständniss dieser räthselhaft erscheinenden Thatsache führen dürften. Nach meinen frühern Versuchen sind das Thallium, die schweflichte-, arsenichte-, Schwefelwasserstoff-, Cyanwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Pyrogallussäure, das Jodkalium, Ferrocyankalium u. s. w. Materien, welche nicht nur den freien, — sondern auch gebundenen ozonisirten Sauerstoff gierigst aufnehmen, um sich zu TLO_3, SO_3, $As\,O_5$ u. s. w. zu oxidiren. Da es nun wieder die gleichen Materien sind, welche das durch Ozon frisch gebleichte Cyaninwasser zu bläuen vermögen, so kann man kaum anders als annehmen, dass in dieser Flüssigkeit ein aus Cyanin und Ozon bestehende farblose Verbindung enthalten sei, wieder zersetzbar durch die ozongierigen Materien, welche, indem sie sich mit dem ozonisirten Sauerstoff der fraglichen Verbindung vereinigen, den gebundenen Farbstoff unverändert in Freiheit setzen.

Die weitere Thatsache, dass die durch die ozongierigen Substanzen hervorgerufene Bläuung in einer Anzahl von Fällen wieder verschwindet, beruhet ohne Zweifel auf der Eigenschaft des Cyanins, durch freie Säuren entbläuet zu werden; wenn daher die durch SO_2, $As\,O_3$ u. s. w. anfänglich verursachte Färbung wieder verschwindet, so ist eine solche Wirkung der unter diesen Umständen gebildeten Schwefelsäure, Arsensäure u. s. w. zuzuschreiben.

Dass auch die Alkalien das frisch gebleichte Cyaninwasser wieder zu bläuen vermögen, muss zu der Vermuthung führen, dass bei der anfänglichen Einwirkung des Ozons auf den Farbstoff irgend eine Säure erzeugt werde, welche unmittelbar nach ihrer Bildung mit einem Theile des vorhandenen Cyanins zu einer farblosen Verbindung zusammen trete. Die Thatsache, dass das durch Ozon frisch gebleichte Cyaninwasser bei Anwendung ozongieriger und alkalischer Substanzen sich merklich tiefer bläuet, als diess geschiehet, wenn nur die Einen und nicht auch die Andern der Flüssigkeit zugefügt werden, scheint mir ausser Zweifel zu stellen, dass in dem gebleichten Wasser zwei verschiedene farblose Cyaninverbindungen enthalten seien, von welchen die Eine nur durch ozongierige, die Andere nur durch Alkalische Materien zerlegt und daraus der Farbstoff abgeschieden werden kann. Da aber auch selbst bei Anwendung beider Arten von Bläuungsmitteln das gebleichte Wasser nicht mehr die Tiefe seiner ursprünglichen Färbung erlangt, so wird hieraus wahrscheinlich, dass durch das Ozon gleich anfänglich ein Theil des Cyanins zerstört und in Folge hievon eine Säure gebildet werde, welche einen andern Theil des vorhandenen Farbstoffes entbläuet. Es ist übrigens nicht unmöglich, für mich sogar wahrscheinlich, dass im ersten Augenblicke des Zusammentreffens des Cyanins mit dem Ozon nur das Cyaninozonid gebildet werde, dass aber das Ozon eines Theiles dieser Verbindung sofort auf die Elemente eines Theiles des mit ihm (dem Ozon) vergesellschafteten Farbstoffes wirklich oxidirend und daher zerstörend einwirke unter Bildung einer sauren Substanz, welche mit dem unverändert gebliebenen Theile des Pigmentes die farblose und allein durch Alkalien zersetzbare Verbindung eingeht. Nach dieser Ansicht würde somit das ozonhaltige Cyanin, welches wir in dem frisch gebleichten Wasser antreffen, nur noch ein Rest des

anfänglich gebildeten Cyaninozonides sein und liesse sich auch begreifen, wesshalb die besagte Flüssigkeit selbst bei Anwendung reducirender und alkalischer Substanzen nicht mehr so tief gebläuet wird, als sie es vor ihrer Behandlung mit Ozon gewesen.

Die Annahme, dass thätiger Sauerstoff als solcher mit einer so leicht oxidirbaren Materie wie das Cyanin ist, vergesellschaftet sein könne, muss auffallend genug erscheinen; wir kennen indessen bereits einige derartigen Verbindungen, wie z. B. das sogenannte ozonisirte Terpentinöl, in welchem der thätige Sauerstoff als Antozon vorhanden ist, wie auch das gebläuete Guajak als eine Verbindung des Harzes mit Ozon als solchem angesehen werden muss. Und zwar berechtiget zu dieser Annahme die Thatsache, dass die so gebundenen Sauerstoffmodificationen sich wieder abtrennen und auf andere Materien übertragen lassen. So gibt z. B. das ozonisirte Terpentinöl den mit ihm vergesellschafteten antozonigen Sauerstoff bereitwilligst an SO_2 ab, um dieselbe zu Schwefelsäure zu oxidiren oder an die Basis der gelösten Eisenoxidulsalze, um sie in Eisenoxid zu verwandeln. Was das blaue ozonhaltige Guajakharz betrifft, so wird es nach meinen Versuchen schon im festen Zustand und noch leichter, wenn in Weingeist gelöst, durch Schwefelwasserstoff u. s. w. augenblicklich entbläuet, welche Entfärbung auf einer Ozonentziehung beruht; die geistige Lösung des ozonisirten Guajaks entfärbt sich aber auch freiwillig langsam in der Dunkelheit, etwas rascher im zerstreuten und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte. Diese spontane Entbläuung beruht ebenfalls auf einer Ozonentziehung, d. h. wirklich oxidirenden Wirkung, welche das mit dem Guajak verbundene Ozon langsamer oder rascher, je nach der Stärke der Beleuchtung auf die oxidirbaren Bestandtheile des Harzes hervorbringt, um Letzteres so zu verändern,

CHEMIE.

Mittheilungen von C. F. Schönbein

vom September 1864 bis zum August 1865.

I.

Ueber das Verhalten des Ozons und Wasserstoffsuperoxides zum Cyanin.

Vor einigen Jahren wurde in der Farbenfabrike des Herrn Müller von Basel ein prachtvoll blauer Farbstoff zum Behufe der Seidenfärberei im Grossen dargestellt, welcher unter dem Namen „Cyanin“ in Handel gelangte, seiner geringen Haltbarkeit wegen jedoch bald ausser Gebrauch kam. Man erhielt denselben aus einer Verbindung des Leucolins (C^{18} H^{7} N) oder Lepidins (C^{20} H^{9} N) oder auch beider Basen mit Jodamyl durch Behandlung mit kaustischer Natronlauge und die Herren Dr. Nadler und Merz in Zürich, welche das reine (krystallisirte) Müller'sche Blau einer Analyse unterwarfen, gaben ihm die empirische Formel C^{56} H^{33} N^{2} J.

Charakteristisch für den Farbstoff ist seine ausserordentliche Empfindlichkeit für die Säuren, durch welche dessen geistige Lösung augenblicklich entfärbt, durch Al-

Flüssigkeit wird weder durch reducirende noch alkalische Substanzen gebläuet. Die gleiche braune Materie löst sich leicht in wässerigem HS oder SO_2 mit Farblosigkeit auf eine Flüssigkeit liefernd, welche durch Alkalien gebläuet wird, um durch Säuren wieder entfärbt zu werden. Alle diese Reactionen lassen vermuthen, dass der braune Körper eine Verbindung von ozon- und säurehaltigem Cyanin sei oder dieselbe doch enthalte.

Was die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit betrifft, so wird auch sie durch Alkalien noch auf das Tiefste gebläuet und muss dieselbe längere Zeit mit Ozon behandelt werden, damit sie diese Eigenschaft verliere.

Aehnlich dem freien — wirkt auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in dem Bleisuperoxid enthalten ist, bleichend auf das Cyaninwasser ein und da in dieser Hinsicht das Verhalten des genannten Superoxides ein eigenthümliches Interesse gewährt, so dürften einige nähere Angaben darüber hier wohl am Orte sein. Ein beinahe bis zur Undurchsichtigkeit gebläuetes Gemisch von hundert Grammen Wassers und fünf Grammen conzentrirter Cyaninlösung mit einem Gramm Bleisuperoxides bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft zusammen geschüttelt, wird schon in wenigen Minuten und bei Anwendung einer etwas grösseren Menge von PbO_2 beinahe augenblicklich des gänzlichen entbläuet sein, so dass die durch das Filtrum gehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Ueberzieht man die innere Wandung eines Filtrums mit einer nur dünnen Hülle in Wasser zertheilten Bleisuperoxides, so läuft das aufgegossene Cyaninwasser ohne weiteres Schütteln sofort farblos ab, wesshalb man auf diese Weise grosse Mengen der gefärbten Flüssigkeit bequem entbläuen kann.

Alle die oben erwähnten reducirenden und alkalischen Materien, welche das durch Ozon frisch gebleichte Cyanin-

wasser wieder bläuen, bringen die gleiche Wirkung auch auf das durch Bleisuperoxid entfärbte Wasser hervor und zwar ebenfalls wieder so, dass die durch die reducirenden Substanzen bewirkte Bläuung beim Zufügen von Alkalien noch um ein Merkliches tiefer wird. Aber auch diese Bläuungsfähigkeit ist von keiner Dauer: sie verschwindet langsam in der Dunkelheit, rascher im zerstreuten und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte, mit welcher Veränderung eine gelbliche Trübung der Flüssigkeit Hand in Hand geht, die daher in der Sonne sofort, weniger schnell im zerstreuten Licht und am langsamsten in der Dunkelheit eintritt, welche Trübung jedoch wieder verschwindet und zwar um so schneller, je stärker die Flüssigkeit beleuchtet ist. Lässt man das wieder klar und farblos gewordene Wasser noch länger der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt es bald an, sich wieder zu bläuen in Folge der Ausscheidung eines Farbstoffes, welcher nicht durch ein doppeltes Filtrum geht, in Weingeist löslich ist, nicht durch Säuren entbläuet wird, kurz so sich verhält, wie das unter der Mitwirkung des Lichtes in dem durch Ozon gebleichten Cyaninwasser entstehende blaue Pigment, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das Bleisuperoxid gleich dem Ozon auf das Cyanin einwirkt.

Ganz anders als PbO_2 oder die Ozonide überhaupt verhalten sich diejenigen Oxide, welche ich Antozonide nenne, z. B. die Superoxide des Wasserstoffes, Bariums, Strontiums, Kaliums und Natriums, die bekanntlich auf die Ozonide: Bleisuperoxid, Uebermangansäure u. s. w. reducirend einwirken, in dem jene selbst einen Theil ihres Sauerstoffgehaltes (ihr ⊕) verlieren. Besagte Antozonide bringen nemlich keine merkliche Wirkung auf das Cyanin hervor, wie schon daraus erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxid die Färbung des Cyaninwassers unverändert lässt.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass das zweite Sauerstoffaequivalent des genannten Superoxides unter der Mitwirkung gelöster Eisenoxidulsalze die oxidirende Wirksamkeit des freien Ozons oder der Ozonide erlange, woher es kommt, dass Wasser, welches nur Spuren von HO_2 enthält und auf den Jodkaliumkleister nicht mehr einwirkt, Letztern beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich noch auf das Tiefste bläuet und ein solches HO_2-haltige und mittelst Indigtinctur noch deutlichst gebläuete Wasser bei Zusatz kleiner Mengen der genannten Eisensalzlösung ziemlich rasch entfärbt wird, wesshalb auch der Jodkaliumkleister und die Indigolösung in Verbindung mit einem Eisenoxidulsalz so überaus empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid sind.

Diese Thatsachen liessen mich vermuthen, dass unter Mitwirkung eines solchen Salzes HO_2 gleich dem Ozon oder Bleisuperoxid auf das Cyanin einwirken werde und die Ergebnisse meiner darüber angestellten Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. HO_2-haltiges und durch Cyaninlösung tief gebläuetes Wasser entfärbt sich beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich, welche farblose Flüssigkeit in jeder Beziehung wie das durch Ozon oder Bleisuperoxid frisch gebleichte Cyaninwasser sich verhält: sie wird durch ozongierige und alkalische Substanzen wieder gebläuet, verliert diese Eigenschaft rasch im Sonnenlichte, um darin später sich wieder zu bläuen u. s. w.

Durch dieses Verhalten des Wasserstoffsuperoxides einerseits und die ausserordentliche Färbekraft des Cyanins andererseits wird dieser Farbstoff zum empfindlichsten Reagens auf HO_2, welches wir bis jetzt kennen gelernt haben. Was die Stärke des Färbvermögens des Cyanins betrifft, so zeigt nach meinen Versuchen ein Liter Was-
, welches nur ein Zehnmilliontel unseres Farbstoffes

enthält, einen noch so merklich starken Stich ins Violette, dass das Verschwinden dieser Färbung vom Auge deutlichst wahrgenommen wird. Vermischt man durch Cyaninlösung noch merklich tief gebläuetes Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung, so verschwindet die Färbung vollkommen und ziemlich rasch, wenn in ihm auch nur winzigste Spuren von HO_2 enthalten waren und kaum brauche ich ausdrücklich zu bemerken, dass die besagte Eisensalzlösung für sich allein keine entbläuende Wirkung auf das Cyaninwasser hervorbringt, was nur dann geschieht, wenn dieselbe noch freie Säure enthält und sollten diess auch nur Spuren sein, welcher Umstand daher wohl zu beachten ist, wenn das Cyanin als Reagens auf HO_2 dienen soll. Mittelst Titrirens bereitete ich mir ein Wasser, welches nur ein Viermilliontel Wasserstoffsuperoxides enthielt und wurde diese Flüssigkeit für das Auge noch deutlichst gebläuet, so verschwand beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung die Färbung wenn nicht augenblicklich doch noch ziemlich rasch und vollständig. Und, um noch an einem andern Beispiele die ausserordentliche Empfindlichkeit unseres Reagens auf HO_2 zu zeigen, sei bemerkt, dass reinstes Wasser nur wenige Augenblicke mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft zusammen geschüttelt, schon so viel Wasserstoffsuperoxid enthält, um mit Hülfe des Cyanins und der Eisenvitriollösung nachgewiesen werden zu können. Dass aber Wasser, welches in der angegebenen Weise auf so geringe Mengen von HO_2 geprüft werden soll, auch nicht die kleinsten Spuren irgend einer freien Säure, nicht einmal von Kohlensäure enthalten darf, versteht sich von selbst, weil dieselben für sich allein schon einiges Cyanin entbläuen würden, wie diess die weiter unten folgenden Angaben deutlich genug zeigen werden.

II.

Ueber das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffes zum Cyanin.

Wie bereits erwähnt, worden, kam in der Färberei das Cyanin bald ausser Gebrauch, weil die damit gefärbte Seide ungewöhnlich rasch erblasste und natürlich mehr aus wissenschaftlichen als technischen Gründen musste es mich interessiren, die nächste Ursache dieses schnellen Erbleichens genauer kennen zu lernen, worüber meine Versuche Folgendes gezeigt haben. Werden zwei mittelst der gleichen Cyaninlösung tief gebläuete Papierstreifen, deren einer vorher über Vitriolöl getrocknet, der andere dagegen stark mit Wasser benetzt worden, gleichzeitig der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt und zwar so, dass der erstere Streifen in einer mit vollkommen trockenem — der andere in einer mit wasserhaltigem Sauerstoffgas gefüllten Flasche sich befindet, so wird bei kräftiger Besonnung der benetzte Streifen schon im Laufe von 40 bis 50 Minuten ausgebleicht werden, während in diesem Zeitraum die Färbung des trockenen Streifens im wasserfreien Gase nicht um ein Merkliches sich vermindert und Tage erfordert werden, damit unter diesen Umständen die Färbung des Papiers gänzlich verschwinde. Gleich stark gebläuete und mit Wasser benetzte Cyaninstreifen, in einer sauerstoffhaltigen Flasche aufgehangen, deren Boden mit Wasser bedeckt ist und die an einem vollkommen dunkeln Orte sich befindet, zeigen nach wochenlangem Stehen noch keine merkliche Verminderung der Stärke ihrer Färbung, aus welchen Thatsachen erhellt, dass beim Erbleichen der mit Cyanin gefärbten Zeuge ausser dem atmosphärischen Sauerstoff auch das Wasser und Licht eine einflussreiche

Rolle spielen. Selbstverständlich verhält sich das durch Cyaninlösung gefärbte Wasser wie die feuchten mit der gleichen Flüssigkeit gebläueten Papierstreifen; es lassen sich jedoch am erstern Vorgänge und Erscheinungen wahrnehmen, welche man am Papier nicht beobachten kann, wie diess die nachstehenden Angaben sofort zeigen werden.

Ein Gemisch von hundert Grammen Wassers und fünf Grammen conzentrirter Cyaninlösung in einer zweilitergrossen sauerstoffhaltigen Flasche unter kräftiger Besonnung lebhaft zusammen geschüttelt, wird schon nach drei bis vier Minuten vollkommen gebleicht sein und trotz eines noch vorhandenen schwachen Stiches ins Bläuliche völlig farblos durch das Filtrum gehen. Die so gebleichte Flüssigkeit bläuet sich mit den reducirenden Materien: HS, SO_2, As O_3 u. s. w. nicht mehr, wie auch die Alkalien diese Wirkung nur in einem äusserst schwachen Grade hervorbringen; unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes färbt sie sich aber ziemlich rasch blau, welche Färbung von einem Pigmente herrührt, das nicht durch das Filtrum geht, in Weingeist sich löst, durch Säuren nicht entbläuet wird u. s. w., aus welchen Angaben hervorgeht, dass das durch besonneten Sauerstoff gebleichte Cyaninwasser im Lichte gerade so sich verhält, wie die gleiche durch Ozon oder Bleisuperoxid entbläuete Flüssigkeit, nachdem sie die Fähigkeit verloren hat, durch reducirende Substanzen u. s. w. gebläuet zu werden.

Nach meinen frühern Versuchen bilden sich bei der langsamen Oxidation vieler unorganischen und organischen Materien in wasserhaltigem gewöhnlichen Sauerstoff nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides, und auch bei der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Cyaninwasser findet die Bildung dieses Antozonides statt. Schüttelt man ein Gemisch von hundert Grammen Wassers und fünf Grammen conzentrirter Cyaninlösung im Sonnenlichte

mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff so lange, aber nicht länger, zusammen, bis die Flüssigkeit farblos durch das Filtrum geht, so zeigt dieselbe folgende Reactionen. Etwa 30—40 Gramme des gebleichten Wassers erst mit einem Tropfen Bleiessigs und dann mit ein wenig Jodkaliumkleister vermischt, färben sich beim Zufügen von Essigsäure noch deutlich blau; die gleiche Flüssigkeit mittelst Indigotinctur noch merklich gebläuet, entfärbt sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung ziemlich rasch und natürlich besitzt das gebleichte Wasser auch das Vermögen, unter Mitwirkung der genannten Eisensalzlösung noch einige Cyaninlösung zu entbläuen. Diese und noch andere das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Reactionen, welche das durch beleuchteten Sauerstoff gebleichte Cyaninwasser hervorbringt, lassen daher keinen Zweifel darüber walten, dass es HO_2 enthalte, das sich während der Bleichung der farbstoffhaltigen Flüssigkeit bilden muss.

Wie nun obigen Angaben zu Folge die kräftigern Säuren das Cyanin gegen die Einwirkung des Ozons noch merklich schützen, so thun sie diess auch und zwar in einer noch kräftigern Weise gegen diejenige des beleuchteten Sauerstoffes, wie schon daraus hervorgeht, dass Papierstreifen, erst durch Cyaninlösung gebläuet und dann mittelst verdünnter Schwefelsäure wieder entfärbt, viele Stunden lang der Einwirkung des feuchten und besonneten Sauerstoffes ausgesetzt werden müssen, damit sie durch Alkalien sich nicht mehr bläuen lassen. Eben so kann man durch Schwefelsäure entbläuetes Cyaninwasser lange im Sonnenlichte mit Sauerstoffgas zusammen schütteln, ohne dass es merklich von seinem Vermögen einbüsste, durch Kalilösung u. s. w. gebläuet zu werden, wobei noch die negative Thatsache bemerkenswerth ist, dass in so behan-

anfänglich gebildeten Cyaninozonides sein und liesse sich auch begreifen, wesshalb die besagte Flüssigkeit selbst bei Anwendung reducirender und alkalischer Substanzen nicht mehr so tief gebläuet wird, als sie es vor ihrer Behandlung mit Ozon gewesen.

Die Annahme, dass thätiger Sauerstoff als solcher mit einer so leicht oxidirbaren Materie wie das Cyanin ist, vergesellschaftet sein könne, muss auffallend genug erscheinen; wir kennen indessen bereits einige derartigen Verbindungen, wie z. B. das sogenannte ozonisirte Terpentinöl, in welchem der thätige Sauerstoff als Antozon vorhanden ist, wie auch das gebläuete Guajak als eine Verbindung des Harzes mit Ozon als solchem angesehen werden muss. Und zwar berechtiget zu dieser Annahme die Thatsache, dass die so gebundenen Sauerstoffmodificationen sich wieder abtrennen und auf andere Materien übertragen lassen. So gibt z. B. das ozonisirte Terpentinöl den mit ihm vergesellschafteten antozonigen Sauerstoff bereitwilligst an SO_2 ab, um dieselbe zu Schwefelsäure zu oxidiren oder an die Basis der gelösten Eisenoxidulsalze, um sie in Eisenoxid zu verwandeln. Was das blaue ozonhaltige Guajakharz betrifft, so wird es nach meinen Versuchen schon im festen Zustand und noch leichter, wenn in Weingeist gelöst, durch Schwefelwasserstoff u. s. w. augenblicklich entbläuet, welche Entfärbung auf einer Ozonentziehung beruht; die geistige Lösung des ozonisirten Guajaks entfärbt sich aber auch freiwillig langsam in der Dunkelheit, etwas rascher im zerstreuten und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte. Diese spontane Entbläuung beruht ebenfalls auf einer Ozonentziehung, d. h. wirklich oxidirenden Wirkung, welche das mit dem Guajak verbundene Ozon langsamer oder rascher, je nach der Stärke der Beleuchtung auf die oxidirbaren Bestandtheile des Harzes hervorbringt, um Letzteres so zu verändern,

und 7) dass die Alkalien die Zerstörung des Cyanins im beleuchteten Sauerstoff namhaft beschleunigen.

Diese Thatsachen scheinen mir auf folgende Weise gedeutet werden zu können. Die Raschheit, mit welcher obigen Angaben gemäss das Cyanin sowohl durch freies als gebundenes Ozon auch bei völliger Abwesenheit des Lichtes entbläuet wird, zeigt die grosse Neigung des Farbstoffes, ozonisirten Sauerstoff aufzunehmen, während das gleiche Pigment gegen den gewöhnlichen Sauerstoff wie auch gegen das Antozon des Wasserstoffsuperoxides gleichgültig sich verhält. Tritt nun einerseits das ozongierige Cyanin, andererseits das antozongierige Wasser mit dem neutralen Sauerstoff in Berührung unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Lichtes, so erfolgt, was unter den gleichen Umständen (die Nothwendigkeit der Beleuchtung ausgenommen) auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoff geschieht: es findet die chemische Polarisation oder Spaltung des neutralen Sauerstoffes in Ozon und Antozon statt, von denen Ersteres auf das Cyanin sich wirft, während das Antozon mit Wasser zu HO_2 sich vereinigt, wie diess in so vielen (wahrscheinlich in allen) Fällen langsamer Oxidation und namentlich auch bei derjenigen des Phosphors geschieht.

Dieser Betrachtungsweise gemäss würde es nicht der gewöhnliche Sauerstoff sein, welcher als solcher im Sonnenlichte das Cyaninwasser entbläuete, sondern es käme dem unter diesen Umständen auftretenden Ozon diese Bleichwirkung zu, so dass also nach meinem Dafürhalten die gleichen Vorgänge stattfinden, ob das Cyanin der Einwirkung des freien oder gebundenen Ozons oder derjenigen des beleuchteten Sauerstoffes ausgesetzt werde. Wenn nun ungleich dem mittelst Ozons oder Bleisuperoxides frisch gebleichten Cyaninwasser der gleichen und durch beleuch-

neswegs mit dem an kräftige Säuren gebundenen Farbstoff der Fall, dessen vollständige Zerstörung in diesem Zustande verhältnissmässig ziemlich langsam erfolgt, wie daraus abzunehmen ist, dass ein erst durch Cyaninlösung gebläueter und durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure wieder entfärbter Papierstreifen einige Stunden lang der Einwirkung einer Ozonatmosphäre ausgesetzt werden muss, damit er sich durch Alkalien nicht mehr bläue, während erwähntermassen ein blos gebläueter Cyaninstreifen unter den gleichen Umständen in viel kürzerer Zeit so vollständig ausgebleicht ist, dass er sich durch die erwähnten Mittel nicht mehr bläuen lässt.

Trotz der Anwesenheit einer Säure wirkt aber das Ozon doch auf einen Theil des Cyanins unverweilt ein, wie man diess aus nachstehenden Angaben ersehen kann. Wird ein farbloses Gemisch von zwei Raumtheilen Wassers, durch ein Tausendtel SO_3 angesäuert, und einem Raumtheil conzentrirter alkoholischer Cyaninlösung mit stark ozonisirter Luft zusammen geschüttelt, so trübt sich dasselbe sehr stark in Folge der Ausscheidung einer braunen, dem Kermes ähnlichen Materie, welche durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit sich trennen und mit Wasser auswaschen lässt. Auf diese Weise von anhaftenden Beimengungen befreit, besitzt der braune Körper die Eigenschaft, durch alle die oben erwähnten reducirenden und alkalischen Substanzen gebläuet zu werden, welche Färbung durch Säuren augenblicklich wieder zum Verschwinden gebracht wird, was sehr wahrscheinlich macht, dass der bläuende Farbstoff Cyanin sei. Diese Bläuungsfähigkeit der braunen Materie ist jedoch ebenfalls nicht andauernd, sondern verschwindet rasch im unmittelbaren Sonnenlicht, weniger schnell im zerstreuten und noch langsamer in der Dunkelheit. Im Wasser vertheilt und mit Ozon behandelt verschwindet sie sofort und die hierbei erhaltene farblose

fen uns desshalb nicht verwundern, dass auch das an eine Säure gebundene ozongierige Cyanin gleichgültig gegen den beleuchteten Sauerstoff sich verhält und unter diesen Umständen auch kein Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt.

Dass die Alkalien eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen, d. h. die Zerstörung des Cyanins im beleuchteten Sauerstoff in so auffallender Weise beschleunigen, dürfte auf demselben Grunde beruhen, wesshalb nicht wenige organische Materien, unter welchen bekanntlich die Pyrogallussäure sich ganz besonders auszeichnet, bei Anwesenheit von Wasser und Alkalien so begierig Sauerstoff aufnehmen und zerstört werden. Der nächste Grund, wesswegen die Alkalien die Oxidation der genannten Substanz so sehr begünstigen, liegt wohl in der grossen Neigung dieser kräftigen Basen, sich mit Säuren zu verbinden, welchen Charakter die aus der Oxidation der Pyrogallussäure hervorgehenden Huminsubstanzen an sich tragen.

Meine frühern Versuche haben nun gezeigt, dass auch unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid gebildet werden, welcher Umstand für mich immer als Beweis gilt, dass der Bildung dieses Antozonides die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgegangen sei. Ich halte desshalb dafür, dass der polarisirende Einfluss, welcher unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Cyanin und Wasser schon für sich allein auf den neutralen Sauerstoff ausüben, durch die Anwesenheit der säuregierigen Alkalien noch wesentlich gesteigert werde und eben diess der nächste Grund sei, wesshalb dieselben die Zerstörung, d. h. Oxidation des Farbstoffes im Sonnenlichte so sehr beschleunigen.

Dass der neutrale Sauerstoff unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Wassers und Lichtes auf manche unorganischen und organischen Materien Oxidationswirkungen

wasser wieder bläuen, bringen die gleiche Wirkung auch auf das durch Bleisuperoxid entfärbte Wasser hervor und zwar ebenfalls wieder so, dass die durch die reducirenden Substanzen bewirkte Bläuung beim Zufügen von Alkalien noch um ein Merkliches tiefer wird. Aber auch diese Bläuungsfähigkeit ist von keiner Dauer: sie verschwindet langsam in der Dunkelheit, rascher im zerstreuten und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte, mit welcher Veränderung eine gelbliche Trübung der Flüssigkeit Hand in Hand geht, die daher in der Sonne sofort, weniger schnell im zerstreuten Licht und am langsamsten in der Dunkelheit eintritt, welche Trübung jedoch wieder verschwindet und zwar um so schneller, je stärker die Flüssigkeit beleuchtet ist. Lässt man das wieder klar und farblos gewordene Wasser noch länger der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt es bald an, sich wieder zu bläuen in Folge der Ausscheidung eines Farbstoffes, welcher nicht durch ein doppeltes Filtrum geht, in Weingeist löslich ist, nicht durch Säuren entbläuet wird, kurz so sich verhält, wie das unter der Mitwirkung des Lichtes in dem durch Ozon gebleichten Cyaninwasser entstehende blaue Pigment, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das Bleisuperoxid gleich dem Ozon auf das Cyanin einwirkt.

Ganz anders als PbO_2 oder die Ozonide überhaupt verhalten sich diejenigen Oxide, welche ich Antozonide nenne, z. B. die Superoxide des Wasserstoffes, Bariums, Strontiums, Kaliums und Natriums, die bekanntlich auf die Ozonide: Bleisuperoxid, Uebermangansäure u. s. w. reducirend einwirken, in dem jene selbst einen Theil ihres Sauerstoffgehaltes (ihr ⊕) verlieren. Besagte Antozonide bringen nemlich keine merkliche Wirkung auf das Cyanin hervor, wie schon daraus erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxid die Färbung des Cyaninwassers unverändert lässt.

leichen rascher verwesen, als diess in südlichern oder nördlichern Gegenden geschieht.

III.

Ueber das Verhalten des Chlors zum Cyanin.

Wie in so vielen Fällen das Chlor die chemische Wirksamkeit des freien oder gebundenen Ozons nachahmt und mit Letzterm namentlich ein ausgezeichnetes Bleichvermögen gemein hat, so zeigt sich auch zwischen dem Verhalten dieser beiden Materien zum Cyanin die grösste Aehnlichkeit, wie man aus nachstehenden Angaben abnehmen kann. Durch Cyaninlösung tief gebläuete Papierstreifen werden selbst in einer schwachen Chloratmosphäre rasch gebleicht und nach Analogie mit andern organischen Farbstoffen sollte man vermuthen, dass diese Entfärbung die Folge einer gänzlichen Zerstörung des Cyanins sei. Dem ist aber keineswegs so, wie schon daraus erhellt, dass die frisch durch Chlor gebleichten Streifen beim Einführen in Ammoniak-, HS- oder SO_2-Gas sofort und zwar noch merklich stark sich bläuen (im letzten Gase nur vorübergehend), um durch Säuren augenblicklich wieder entfärbt zu werden, was beweist, dass das gebleichte Papier noch unzerstörtes Cyanin enthält. In einer dunkel gehaltenen Chloratmosphäre können die Cyaninstreifen stundenlang verweilen, ohne dass sie die Fähigkeit verlieren durch Ammoniakgas sich noch merklich bläuen zu lassen. Setzt man das cyaninhaltige Papier der Einwirkung des Chlores nicht länger aus, als eben zu seiner völligen Entbläuung nöthig ist, so färbt es sich im Sonnenlichte ziemlich rasch wieder blau, obwohl nicht mehr so tief, als dasselbe vor seiner Behandlung mit Chlor gewesen. Diese und noch andere Wir-

enthält, einen noch so merklich starken Stich ins Violette, dass das Verschwinden dieser Färbung vom Auge deutlichst wahrgenommen wird. Vermischt man durch Cyaninlösung noch merklich tief gebläuetes Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung, so verschwindet die Färbung vollkommen und ziemlich rasch, wenn in ihm auch nur winzigste Spuren von HO_2 enthalten waren und kaum brauche ich ausdrücklich zu bemerken, dass die besagte Eisensalzlösung für sich allein keine entbläuende Wirkung auf das Cyaninwasser hervorbringt, was nur dann geschieht, wenn dieselbe noch freie Säure enthält und sollten diess auch nur Spuren sein, welcher Umstand daher wohl zu beachten ist, wenn das Cyanin als Reagens auf HO_2 dienen soll. Mittelst Titrirens bereitete ich mir ein Wasser, welches nur ein Viermilliontel Wasserstoffsuperoxides enthielt und wurde diese Flüssigkeit für das Auge noch deutlichst gebläuet, so verschwand beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung die Färbung wenn nicht augenblicklich doch noch ziemlich rasch und vollständig. Und, um noch an einem andern Beispiele die ausserordentliche Empfindlichkeit unseres Reagens auf HO_2 zu zeigen, sei bemerkt, dass reinstes Wasser nur wenige Augenblicke mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft zusammen geschüttelt, schon so viel Wasserstoffsuperoxid enthält, um mit Hülfe des Cyanins und der Eisenvitriollösung nachgewiesen werden zu können. Dass aber Wasser, welches in der angegebenen Weise auf so geringe Mengen von HO_2 geprüft werden soll, auch nicht die kleinsten Spuren irgend einer freien Säure, nicht einmal von Kohlensäure enthalten darf, versteht sich von selbst, weil dieselben für sich allein schon einiges Cyanin entbläuen würden, wie diess die weiter unten folgenden Angaben deutlich genug zeigen werden.

Farbstoff völlig zerstört werde und zwar der angesäuerte Streifen die längere Zeit, wobei es sich von selbst versteht, dass die vollständige Zerstörung des Cyanins daran erkannt wird, dass die Streifen im Ammoniakgas sich nicht mehr bläuen. Tröpfelt man in tiefgebläuetes und durch verdünnte Schwefelsäure entfärbtes Cyaninwasser wässriges Chlor ein, so entsteht ein kermesbrauner Niederschlag, welcher durch Zufügen weitern Chlorwassers heller wird, um rasch gänzlich zu verschwinden und hat man von Letzterm der Flüssigkeit nicht mehr zugesetzt, als zur Füllung des braunen Körpers nöthig ist, so läuft sie farblos durch das Filtrum, um sich mit Alkalien noch auf das tiefste zu bläuen, welche Färbung durch Säuren wieder aufgehoben wird zum Beweise, dass darin noch unzerstörtes Cyanin vorhanden ist. Was den auf dem Filter zurückgebliebenen braunen Körper betrifft, so verhält er sich wie die gleich gefärbte Substanz, welche durch Ozon aus dem mittelst Schwefelsäure entbläueten Cyaninwasser gefüllt wird.

Wie man aus diesen Angaben ersieht, gleicht in seinem Verhalten das durch Chlor gebleichte Cyaninwasser dem durch Ozon oder Bleisuperoxid entfärbten so vollkommen, dass man kaum umhin kann anzunehmen, das Chlor bringe bei seiner Einwirkung auf das wässrige Cyanin die gleichen farblosen durch ozongierige und alkalische Substanzen zersetzbaren Cyaninverbindungen hervor, welche das Ozon oder Bleisuperoxid mit dem Cyaninwasser erzeugt.

Bei meiner Ansicht über die Natur des Chlores kann es mir nicht auffallen, dass dasselbe gleich dem Ozon oder Bleisuperoxid wie auf so manche andere Materie so auch auf das wässrige Cyanin einwirke. Chlor ist für mich ozonisirte Salzsäure (Muriumsuperoxid) wie PbO_2 ozonisirtes Bleioxid und wie Letzteres beim Zusammentreffen mit dem Cyanin ozonisirten Sauerstoff an den Farbstoff abtritt, so

Rolle spielen. Selbstverständlich verhält sich das durch Cyaninlösung gefärbte Wasser wie die feuchten mit der gleichen Flüssigkeit gebläueten Papierstreifen; es lassen sich jedoch am erstern Vorgänge und Erscheinungen wahrnehmen, welche man am Papier nicht beobachten kann, wie diess die nachstehenden Angaben sofort zeigen werden.

Ein Gemisch von hundert Grammen Wassers und fünf Grammen conzentrirter Cyaninlösung in einer zweilitergrossen sauerstoffhaltigen Flasche unter kräftiger Besonnung lebhaft zusammen geschüttelt, wird schon nach drei bis vier Minuten vollkommen gebleicht sein und trotz eines noch vorhandenen schwachen Stiches ins Bläuliche völlig farblos durch das Filtrum gehen. Die so gebleichte Flüssigkeit bläuet sich mit den reducirenden Materien: HS, SO_2, As O_3 u. s. w. nicht mehr, wie auch die Alkalien diese Wirkung nur in einem äusserst schwachen Grade hervorbringen; unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes färbt sie sich aber ziemlich rasch blau, welche Färbung von einem Pigmente herrührt, das nicht durch das Filtrum geht, in Weingeist sich löst, durch Säuren nicht entbläuet wird u. s. w., aus welchen Angaben hervorgeht, dass das durch besonneten Sauerstoff gebleichte Cyaninwasser im Lichte gerade so sich verhält, wie die gleiche durch Ozon oder Bleisuperoxid entbläuete Flüssigkeit, nachdem sie die Fähigkeit verloren hat, durch reducirende Substanzen u. s. w. gebläuet zu werden.

Nach meinen frühern Versuchen bilden sich bei der langsamen Oxidation vieler unorganischen und organischen Materien in wasserhaltigem gewöhnlichen Sauerstoff nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides, und auch bei der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Cyaninwasser findet die Bildung dieses Antozonides statt. Schüttelt man ein Gemisch von hundert Grammen Wassers und fünf Grammen conzentrirter Cyaninlösung im Sonnenlichte

auf die rothen und blauen Blüthenfarbstoffe hervorbringt, wie auch die Thatsache, dass dieselben hierbei nicht zerstört, sondern dadurch gebleicht werden, dass sie mit SO_2 farblose Verbindungen eingehen, woher es kommt, dass die gebleichten Blumen sich wieder färben, so bald man durch geeignete Mittel die darin gebundene schweflichte Säure entweder austreibt (durch verdünntere stärkere Säuren) oder zu SO_3 oxidirt (durch Ozon, ozonisirtes Terpentinöl, besonneten Sauerstoff, Chlor u. s. w.), oder endlich zersetzt (durch Schwefelwasserstoff), wie diess von mir schon vor Jahren gezeigt worden ist.

Da obigen Angaben gemäss alle löslichen Säuren das Cyanin entbläuen, ohne es zu zerstören, so darf man sich nicht wundern, dass auch der schweflichten Säure dieses Entfärbungsvermögen zukommt; sie zeigt indessen unserm Farbstoffe gegenüber einige Eigenthümlichkeiten des Verhaltens, welche um so eher bekannt zu sein verdienen, als sie die allgemein auf die erwähnten Pflanzenpigmente bezügliche Wirksamkeit der genannten Säure auf das Anschaulichste vor Augen führen. Ein mittelst conzentrirter Cyaninlösung tief gebläueter und nicht völlig trockener Papierstreifen wird beim Einführen in SO_2-Gas rasch und auf das Vollständigste gebleicht; bringt man aber das weissgewordene Papier wieder in die freie Luft, so bläuet es sich sofort auf das Tiefste, um in das genannte Gas zurückgebracht eben so schnell sich wieder zu bleichen, so dass man denselben Streifen im Laufe einer Minute eine Anzahl von Malen weiss und blau sehen kann.

Die Ursache dieser freiwilligen Bläuung des gebleichten Papiers liegt einfach in der Lockerheit der farblosen Verbindung, welche die schweflichte Säure mit dem Cyanin eingeht und die so lose ist, dass die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Farbstoffe sich losreisst und in die umgebende Luft sich verflüchtiget, ähnlich der Koh-

deltem säurehaltigen Cyaninwasser kein HO_2 sich nachweisen lässt.

Eine entgegengesetzte Wirkung bringen die Alkalien auf das Cyanin hervor, welche die Zerstörung des Farbstoffes durch beleuchteten Sauerstoff in auffallender Weise beschleunigen, wie diess der einfache Versuch zeigt, dass ein durch Cyaninlösung tief gebläueter Papierstreifen, den man durch verdünnte Kalilösung gezogen, in kräftig besonneter Luft schon nach wenigen Minuten so vollkommen ausgebleicht ist, dass er sich durch kein Mittel mehr bläuen lässt, während erwähntermaassen ein gleich gefärbter aber kalifreier Streifen unter sonst völlig gleichen Umständen gegen $^3/_4$ Stunden Zeit zu seiner vollständigen Bleichung erfordert. Noch muss bemerkt werden, dass ein in vollkommener Dunkelheit gehaltener alkalisirter und feuchter Cyaninstreifen seine blaue Färbung nicht im Mindesten verändert.

Fassen wir die voranstehenden Angaben kurz zusammen, so zeigen sie: 1) dass der beleuchtete wasserfreie Sauerstoff das Cyanin nur langsam zerstöre; 2) dass auch bei Anwesenheit von Wasser der dunkle Sauerstoff ohne merkliche Wirkung auf den Farbstoff sei; 3) dass wasserhaltiger und beleuchteter Sauerstoff das Cyanin rasch entbläue; 4) dass das unter diesen Umständen gebleichte Cyaninwasser eine farblose Materie gelöst enthalte, aus welcher sich unter der Mitwirkung des Lichtes erst ein blauer vom Cyanin verschiedener Farbstoff und aus diesem bei fortdauernder Lichteinwirkung ein rothes Pigment hervorgehe; 5) dass bei der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das cyaninhaltige Wasser noch eine nachweisbare Menge von Wasserstoffsuperoxid entstehe; 6) dass die Säuren das Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes merklich stark schützen, aber auch die Bildung des Wasserstoffsuperoxides verhindern

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, eignet sich das Cyanin wie kein anderes Pflanzenpigment zu Vorlesungsversuchen, durch welche sowohl die gewöhnliche Bleichwirkung der schweflichten Säure auf organische Farbstoffe, als auch der Einfluss des Lichtes auf die chemische Wirksamkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes in anschaulicher Weise gezeigt werden soll.

V.

Ueber das Cyanin als empfindlichstes Reagens auf Säuren und alkalische Basen.

Es ist gleich zu Anfang dieser Mittheilungen bemerkt worden, dass die grosse Empfindlichkeit des Cyanins für die löslichen Säuren, durch welche seine alkoholische Lösung augenblicklich entbläuet wird, eine charakteristische Eigenschaft dieses Farbstoffes sei. Da nun nicht nur die kräftigern, sondern selbst die schwächsten Säuren wie z. B. die Kohlen-, Boron-, arsenichte-, Gallus-, Benzoësäure u. s. w. das durch Cyaninlösung gebläuete Wasser zu entfärben vermögen und erwähntermassen der Farbstoff ein ganz ausserordentliches Färbungsvermögen besitzt, so lassen sich auch mit dessen Hülfe noch so winzige im Wasser vorhandene Spuren freier Säuren entdecken, dass dieselben durch kein anderes chemisches Mittel mehr nachgewiesen werden könnten.

Ausgekochtes destillirtes Wasser durch Cyaninlösung noch deutlich gebläuet und von der Luft vollständig abgeschlossen, verändert seine Färbung nicht, bläst man aber durch eine Röhre nur wenig Lungenluft in die gebläuete Flüssigkeit ein, so entfärbt sie sich, wenn auch nicht augenblicklich, doch ziemlich rasch in Folge der kleinen Menge

teten Sauerstoff entfärbten Flüssigkeit die Eigenschaft abgeht, sich mit reducirenden und alkalischen Substanzen zu bläuen, so rührt diess, wie ich glaube, einfach von der Verschiedenheit der Umstände her, unter welchen diese Bleichvorgänge stattfinden. Das Ozon und Bleisuperoxid entfärben das Cyaninwasser in der Dunkelheit oder bei schwächster Beleuchtung beinahe augenblicklich, unter welchen Umständen die gebleichte Flüssigkeit ihre Eigenschaft durch HS, SO_2 u. s. w., wie auch durch die Alkalien gebläuet zu werden, einige Zeit beibehält, während diese Eigenschaft im Sonnenlichte rasch verschwindet. Man sieht daher leicht ein, dass die bei der Einwirkung des besonneten Sauerstoffes auf das Cyaninwasser sich bildenden ozon- und säurehaltigen farblosen Cyaninverbindungen in der gebleichten Flüssigkeit nicht desshalb fehlen, weil sie nicht gebildet werden, sondern weil dieselben unmittelbar nach ihrer Entstehung unter dem Einflusse des Lichtes in diejenige farblose Materie sich umsetzen, aus welcher bei fortdauernder Beleuchtung der wiederholt erwähnte neue blaue Farbstoff hervorgeht. Was den Schutz betrifft, welchen die Säuren dem Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes gewähren, so beruht derselbe nach meinem Ermessen auf der chemischen Gebundenheit des Farbstoffes; denn ist das Cyanin z. B. mit Schwefelsäure vergesellschaftet, so muss dadurch sein Bestreben, mit Ozon sich zu verbinden, wo nicht ganz aufgehoben, doch sehr bedeutend geschwächt werden und es kann daher der so gebundene Farbstoff nicht mehr wie der freie polarisirend oder ozonisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirken, eben so wenig als diess z. B. die an Salzsäure gebundenen Camphenöle zu thun vermögen, welche im freien Zustande den beleuchteten Sauerstoff doch so leicht ozonisiren, wie uns hievon das Terpentinöl ein lehrreiches Beispiel liefert. Wir dür-

auf die rothen und blauen Blüthenfarbstoffe hervorbringt, wie auch die Thatsache, dass dieselben hierbei nicht zerstört, sondern dadurch gebleicht werden, dass sie mit SO_2 farblose Verbindungen eingehen, woher es kommt, dass die gebleichten Blumen sich wieder färben, so bald man durch geeignete Mittel die darin gebundene schweflichte Säure entweder austreibt (durch verdünntere stärkere Säuren) oder zu SO_3 oxidirt (durch Ozon, ozonisirtes Terpentinöl, besonneten Sauerstoff, Chlor u. s. w.), oder endlich zersetzt (durch Schwefelwasserstoff), wie diess von mir schon vor Jahren gezeigt worden ist.

Da obigen Angaben gemäss alle löslichen Säuren das Cyanin entbläuen, ohne es zu zerstören, so darf man sich nicht wundern, dass auch der schweflichten Säure dieses Entfärbungsvermögen zukommt; sie zeigt indessen unserm Farbstoffe gegenüber einige Eigenthümlichkeiten des Verhaltens, welche um so eher bekannt zu sein verdienen, als sie die allgemein auf die erwähnten Pflanzenpigmente bezügliche Wirksamkeit der genannten Säure auf das Anschaulichste vor Augen führen. Ein mittelst conzentrirter Cyaninlösung tief gebläueter und nicht völlig trockener Papierstreifen wird beim Einführen in SO_2-Gas rasch und auf das Vollständigste gebleicht; bringt man aber das weissgewordene Papier wieder in die freie Luft, so bläuet es sich sofort auf das Tiefste, um in das genannte Gas zurückgebracht eben so schnell sich wieder zu bleichen, so dass man denselben Streifen im Laufe einer Minute eine Anzahl von Malen weiss und blau sehen kann.

Die Ursache dieser freiwilligen Bläuung des gebleichten Papiers liegt einfach in der Lockerheit der farblosen Verbindung, welche die schweflichte Säure mit dem Cyanin eingeht und die so lose ist, dass die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Farbstoffe sich losreisst und in die umgebende Luft sich verflüchtiget, ähnlich der Koh-

hervorbringe, gleich denen, welche der ozonisirte Sauerstoff schon in der Dunkelheit zu verursachen vermag, ist zweifellose Thatsache und da der in Rede stehende Fall hievon eines der lehrreichsten, weil anschaulichsten Beispiele liefert, so scheint er mir auch ganz besonders geeignet zu sein, bei der Behandlung der chemischen Grundsätze des Bleichens als Vorlesungsversuch zu dienen. Und um augenfälligst auch die beschleunigende Bleichwirkung zu zeigen, welche unter der Mithülfe des Wassers und Lichtes die Alkalien auf manche organischen Farbstoffe und so namentlich auch auf die rohe Leinwand hervorbringen, wüsste ich kein geeigneteres Mittel anzugeben, als einen durch Cyaninlösung gebläueten und mit verdünnter Kalilösung benetzten Papierstreifen, welcher erwähntermassen in der besonneten atmosphärischen Luft schon im Laufe weniger Minuten sich vollständigst ausbleicht, während derselbe unter sonst gleichen Umständen in völliger Dunkelheit seine Färbung nicht verändert und kalifreies obwohl benetztes Cyaninpapier auch im Sonnenlicht eine ungleich längere Zeit zu seiner Bleichung erfordert. Wie diess kaum zu bezweifeln ist, werden aber unter den erwähnten Umständen nicht blos organische Farbstoffe, sondern auch farblose Materien des Pflanzen- und Thierreiches mehr oder weniger rasch durch Oxidation zerstört, wesshalb zu vermuthen steht, dass z. B. bei der auf der Oberfläche der Erde stattfindenden Verwesung organischer Substanzen ausser dem atmosphärischen Sauerstoff und Wasser auch das Licht eine Rolle spiele und somit, alles Uebrige sonst gleich, die langsame Verbrennung mancher Pflanzen- und Thierstoffe um so rascher erfolge, je stärker die atmosphärische Luft, mit welcher sie in Berührung stehen, von der Sonne beleuchtet ist, was nach meinem Dafürhalten ausser der höhern Temperatur eine der Ursachen ist, wesshalb in den Tropenländern die Pflanzen- und Thier-

leichen rascher verwesen, als diess in südlichern oder nördlichern Gegenden geschieht.

III.

Ueber das Verhalten des Chlors zum Cyanin.

Wie in so vielen Fällen das Chlor die chemische Wirksamkeit des freien oder gebundenen Ozons nachahmt und mit Letzterm namentlich ein ausgezeichnetes Bleichvermögen gemein hat, so zeigt sich auch zwischen dem Verhalten dieser beiden Materien zum Cyanin die grösste Aehnlichkeit, wie man aus nachstehenden Angaben abnehmen kann. Durch Cyaninlösung tief gebläuete Papierstreifen werden selbst in einer schwachen Chloratmosphäre rasch gebleicht und nach Analogie mit andern organischen Farbstoffen sollte man vermuthen, dass diese Entfärbung die Folge einer gänzlichen Zerstörung des Cyanins sei. Dem ist aber keineswegs so, wie schon daraus erhellt, dass die frisch durch Chlor gebleichten Streifen beim Einführen in Ammoniak-, HS- oder SO_2-Gas sofort und zwar noch merklich stark sich bläuen (im letzten Gase nur vorübergehend), um durch Säuren augenblicklich wieder entfärbt zu werden, was beweist, dass das gebleichte Papier noch unzerstörtes Cyanin enthält. In einer dunkel gehaltenen Chloratmosphäre können die Cyaninstreifen stundenlang verweilen, ohne dass sie die Fähigkeit verlieren durch Ammoniakgas sich noch merklich bläuen zu lassen. Setzt man das cyaninhaltige Papier der Einwirkung des Chlores nicht länger aus, als eben zu seiner völligen Entbläuung nöthig ist, so färbt es sich im Sonnenlichte ziemlich rasch wieder blau, obwohl nicht mehr so tief, als dasselbe vor seiner Behandlung mit Chlor gewesen. Diese und noch andere Wir-

kungen, welche der Salzbildner auf das Cyanin hervorbringt, lassen sich jedoch besser erkennen, wenn man anstatt des gefärbten Papiers durch Cyaninlösung tief gebläuetes Wasser anwendet. Tröpfelt man in diese Flüssigkeit so lange salzsäurefreies Chlorwasser, bis sie völlig farblos und klar geworden, so bläuet sich dieselbe augenblicklich wieder durch alle die oben erwähnten ozongierigen Materien: Thallium, HS, SO_2, As O_3 u. s. w., wie auch die Alkalien diese Wirkung hervorbringen und zwar ebenfalls wieder so, dass die erst durch die reducirenden Materien hervorgerufene Bläuung beim Zufügen von gelöstem Kali u. s. w. merklich tiefer wird. Aber auch diese Bläuungsfähigkeit des gebleichten Wassers verschwindet wieder am langsamsten in der Dunkelheit, rascher im zerstreueten, am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlicht und ist wie bei dem durch Bleisuperoxid entbläueten Cyaninwasser diese Veränderung der Flüssigkeit mit einer gelblichen Trübung verknüpft, welche je nach der Stärke der Beleuchtung rascher oder langsamer wieder verschwindet. Hat aber das gebleichte Wasser auch aufgehört, durch die erwähnten Mittel gebläuet zu werden, so besitzt es immer noch die Eigenschaft, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sich zu bläuen, welche Färhung von dem gleichen Farbstoff herrührt, der sich unter denselben Umständen in dem durch Ozon, beleuchteten Sauerstoff und Bleisuperoxid gebleichten Cyaninwasser bildet.

Wie die Säuren das Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des Ozons noch merklich schützen, so auch gegen diejenige des Chlores und zwar noch kräftiger, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass zwei mit Cyaninlösung gefärbte Papierstreifen, deren einer vorher durch verdünnte Schwefelsäure entbläuet worden, der Einwirkung der gleichen Chloratmosphäre ausgesetzt, ungleich lange Zeiten darin verweilen müssen, damit der in ihnen enthaltene

Farbstoff völlig zerstört werde und zwar der angesäuerte Streifen die längere Zeit, wobei es sich von selbst versteht, dass die vollständige Zerstörung des Cyanins daran erkannt wird, dass die Streifen im Ammoniakgas sich nicht mehr bläuen. Tröpfelt man in tiefgebläuetes und durch verdünnte Schwefelsäure entfärbtes Cyaninwasser wässriges Chlor ein, so entsteht ein kermesbrauner Niederschlag, welcher durch Zufügen weitern Chlorwassers heller wird, um rasch gänzlich zu verschwinden und hat man von Letzterm der Flüssigkeit nicht mehr zugesetzt, als zur Füllung des braunen Körpers nöthig ist, so läuft sie farblos durch das Filtrum, um sich mit Alkalien noch auf das tiefste zu bläuen, welche Färbung durch Säuren wieder aufgehoben wird zum Beweise, dass darin noch unzerstörtes Cyanin vorhanden ist. Was den auf dem Filter zurückgebliebenen braunen Körper betrifft, so verhält er sich wie die gleich gefärbte Substanz, welche durch Ozon aus dem mittelst Schwefelsäure entbläueten Cyaninwasser gefüllt wird.

Wie man aus diesen Angaben ersieht, gleicht in seinem Verhalten das durch Chlor gebleichte Cyaninwasser dem durch Ozon oder Bleisuperoxid entfärbten so vollkommen, dass man kaum umhin kann anzunehmen, das Chlor bringe bei seiner Einwirkung auf das wässrige Cyanin die gleichen farblosen durch ozongierige und alkalische Substanzen zersetzbaren Cyaninverbindungen hervor, welche das Ozon oder Bleisuperoxid mit dem Cyaninwasser erzeugt.

Bei meiner Ansicht über die Natur des Chlores kann es mir nicht auffallen, dass dasselbe gleich dem Ozon oder Bleisuperoxid wie auf so manche andere Materie so auch auf das wässrige Cyanin einwirke. Chlor ist für mich ozonisirte Salzsäure (Muriumsuperoxid) wie PbO_2 ozonisirtes Bleioxid und wie Letzteres beim Zusammentreffen mit dem Farbstoff ... in ozonisirten Sauerstoff an den Farbstoff abtritt, so

auch das Chlor, welches durch den Verlust seines Ozons zu Salzsäure reducirt wird, die ihrerseits einen Theil des vorhandenen Cyanins zu entbläuen vermag. Von der Einfachheit des Chlores ausgehend, muss man annehmen, dass bei seiner Einwirkung auf den Farbstoff Wasser zersetzt werde und der aus dieser innigen Verbindung kommende Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befinde, welche Annahme ich aus einer Reihe thatsächlicher Gründe für höchst unwahrscheinlich halten muss.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch das Brom ähnlich dem Chlor zum Cyanin sich verhalte, z. B. die mit diesem Farbstoffe gebläueten Streifen rasch bleiche, welche Entfärbung ebenfalls nicht auf einer gänzlichen Zerstörung des Cyanins beruht, da solche Streifen durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniakgas wieder gebläuet werden und zwar auch so, dass die durch HS u. s. w. hervorgerufene Färbung durch Ammoniakeinwirkung tiefer wird. Eben so werden die Cyaninstreifen durch die Dämpfe der Untersalpetersäuren rasch gebleicht, um in Ammoniakgas sich wieder zu bläuen, welche Färbung beim Einführen in Schwefelwasserstoffgas sich augenfälligst verstärkt, wesshalb man wohl vermuthen darf, dass Mutatis mutandis die Untersalpetersäure wie das Ozon, Bleisuperoxid, Chlor und Brom auf das Cyanin einwirke, welche Gleichheit des Verhaltens für mich nichts Ueberraschendes haben kann, da nach meiner Ansicht alle diese Materien Ozon enthalten.

IV.

Ueber das Verhalten der schweflichten Säure zum Cyanin.

Wohl kekannt ist die kräftige Bleichwirkung, welche diese Säure auf viele organischen Pigmente und namentlich

das ammoniakhaltige Wasser ein, so erlangt es bald in einem noch merklichen Grade das Vermögen, einige Cyaninlösungen zu entbläuen und lässt man solches Wasser nur kurze Zeit aufsieden und in einem verschlossenen Gefäss abkühlen, so hat es die Eigenschaft wieder erlangt, durch die farblose Cyaninlösung noch merklich gebläuet zu werden, welche Eigenschaft durch abermaliges Einführen kleiner Mengen von Kohlensäure selbstverständlich wieder verschwindet.

Dass durch eine solche kurze Erhitzung des Wassers nicht alles Ammoniak aus ihm verjagt wird, zeigt die noch merklich starke milchige Trübung, welche durch einige Tropfen Kali- und Sublimatlösung in der Flüssigkeit verursacht wird und es ist bemerkenswerth, dass das fragliche Wasser einige Zeit im Sieden erhalten werden muss, damit es die erwähnte Ammoniakreaction nicht mehr hervorbringe. Lässt sich aber auch kein Ammoniak mehr in der Flüssigkeit nachweisen, so wird sie von der farblosen Cyaninlösung doch noch merklich gebläuet und zwar etwas stärker als das reine aufgekochte destillirte Wasser; wie lange man aber auch jenes Wasser aufsieden lassen mag, immer wird es durch die farblose Cyaninlösung noch eben so sichtlich gebläuet, als das aufgekochte destillirte Wasser.

Die beschriebenen Veränderungen der Wirkungsweise des mit Ammoniak versetzten Wassers hängen offenbar mit seinem bald grössern bald kleinern Kohlensäuregehalt zusammen. Beim Einleiten dieser Säuren in die besagte Flüssigkeit entsteht doppelt kohlensaures Ammoniumoxid und bald wird auch ein Ueberschuss von Säure in dem Wasser vorhanden sein, so dass die Gesammtmenge dieser Kohlensäure hinreicht, nicht nur den Farbstoff, welcher durch das in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniumoxid aus der schwefelsauren Cyaninlösung abgeschieden wird, entfärbt zu halten, sondern auch noch einige säurefreie Farbstofflösung

lensäure und dem Ammoniak, welche feuchtes Lakmus- und Curcumapapier zwar röthen und bräunen, aber das trocken gewordene Papier, beziehungsweise den Farbstoff wieder verlassen, so dass die Papiere von selbst ihre ursprüngliche Färbung wieder annehmen.

Anders verhält sich die Sache, wenn man das Cyaninpapier auch nur kurze Zeit der Einwirkung eines feuchten von der Sonne beschienenen Gemenges von SO_2- und O-Gas aussetzt, unter welchen Umständen der Cyaninstreifen zwar auch rasch gebleicht wird, aber bald die Fähigkeit verliert, in der freien Luft von selbst sich wieder zu bläuen, welche Färbung jedoch augenblicklich durch Ammoniak u. s. w. zum Vorschein gebracht wird, damit sie in dem besonneten Gasgemenge abermals verschwinde, um nur durch Alkalien wieder hervorgerufen werden zu können u. s. f. Das zerstreuete Licht wirkt zwar wie der unmittelbare Sonnenschein, indessen viel langsamer, während in vollkommener Dunkelheit das Cyaninpapier Tage lang in dem besagten Gasgemenge verweilen kann, ohne die Fähigkeit zu verlieren, in freier Luft sich wieder rasch zu bläuen.

Der Grund, wesshalb das dunkle Gasgemeng anders als das beleuchtete sich verhält, ist in dem Einflusse zu suchen, welchen bei Gegenwart von Wasser das Licht auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt. Wenn nemlich der dunkle wasserhaltige Sauerstoff entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam oxidirend auf SO_2 einwirkt, thut diess der beleuchtete verhältnissmässig rasch, wesshalb in dem besonneten Gasgemenge bald so viel Schwefelsäure sich bildet, um mit dem im Papier vorhandenen Cyanin ebenfalls eine farblose Verbindung einzugehen, aus welcher begreiflicherweise der Farbstoff nur durch Ammoniak oder andere Alkalien wieder in Freiheit gesetzt werden kann.

und 7) dass die Alkalien die Zerstörung des Cyanins im beleuchteten Sauerstoff namhaft beschleunigen.

Diese Thatsachen scheinen mir auf folgende Weise gedeutet werden zu können. Die Raschheit, mit welcher obigen Angaben gemäss das Cyanin sowohl durch freies als gebundenes Ozon auch bei völliger Abwesenheit des Lichtes entbläuet wird, zeigt die grosse Neigung des Farbstoffes, ozonisirten Sauerstoff aufzunehmen, während das gleiche Pigment gegen den gewöhnlichen Sauerstoff wie auch gegen das Antozon des Wasserstoffsuperoxides gleichgültig sich verhält. Tritt nun einerseits das ozongierige Cyanin, andererseits das antozongierige Wasser mit dem neutralen Sauerstoff in Berührung unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Lichtes, so erfolgt, was unter den gleichen Umständen (die Nothwendigkeit der Beleuchtung ausgenommen) auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoff geschieht: es findet die chemische Polarisation oder Spaltung des neutralen Sauerstoffes in Ozon und Antozon statt, von denen Ersteres auf das Cyanin sich wirft, während das Antozon mit Wasser zu HO_2 sich vereinigt, wie diess in so vielen (wahrscheinlich in allen) Fällen langsamer Oxidation und namentlich auch bei derjenigen des Phosphors geschieht.

Dieser Betrachtungsweise gemäss würde es nicht der gewöhnliche Sauerstoff sein, welcher als solcher im Sonnenlichte das Cyaninwasser entbläuete, sondern es käme dem unter diesen Umständen auftretenden Ozon diese Bleichwirkung zu, so dass also nach meinem Dafürhalten die gleichen Vorgänge stattfinden, ob das Cyanin der Einwirkung des freien oder gebundenen Ozons oder derjenigen des beleuchteten Sauerstoffes ausgesetzt werde. Wenn nun ungleich dem mittelst Ozons oder Bleisuperoxides frisch gebleichten Cyaninwasser der gleichen und durch beleuch-

teten Sauerstoff entfärbten Flüssigkeit die Eigenschaft abgeht, sich mit reducirenden und alkalischen Substanzen zu bläuen, so rührt diess, wie ich glaube, einfach von der Verschiedenheit der Umstände her, unter welchen diese Bleichvorgänge stattfinden. Das Ozon und Bleisuperoxid entfärben das Cyaninwasser in der Dunkelheit oder bei schwächster Beleuchtung beinahe augenblicklich, unter welchen Umständen die gebleichte Flüssigkeit ihre Eigenschaft durch HS, SO_2 u. s. w., wie auch durch die Alkalien gebläuet zu werden, einige Zeit beibehält, während diese Eigenschaft im Sonnenlichte rasch verschwindet. Man sieht daher leicht ein, dass die bei der Einwirkung des besonneten Sauerstoffes auf das Cyaninwasser sich bildenden ozon- und säurehaltigen farblosen Cyaninverbindungen in der gebleichten Flüssigkeit nicht desshalb fehlen, weil sie nicht gebildet werden, sondern weil dieselben unmittelbar nach ihrer Entstehung unter dem Einflusse des Lichtes in diejenige farblose Materie sich umsetzen, aus welcher bei fortdauernder Beleuchtung der wiederholt erwähnte neue blaue Farbstoff hervorgeht. Was den Schutz betrifft, welchen die Säuren dem Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes gewähren, so beruht derselbe nach meinem Ermessen auf der chemischen Gebundenheit des Farbstoffes; denn ist das Cyanin z. B. mit Schwefelsäure vergesellschaftet, so muss dadurch sein Bestreben, mit Ozon sich zu verbinden, wo nicht ganz aufgehoben, doch sehr bedeutend geschwächt werden und es kann daher der so gebundene Farbstoff nicht mehr wie der freie polarisirend oder ozonisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirken, eben so wenig als diess z. B. die an Salzsäure gebundenen Camphenöle zu thun vermögen, welche im freien Zustande den beleuchteten Sauerstoff doch so leicht ozonisiren, wie uns hievon das Terpentinöl ein lehrreiches Beispiel liefert. Wir dür-

durch starke Abkühlung gebläuet wird, scheint mir eine schwieriger deutbare Thatsache zu sein; denn es lässt sich doch wohl kaum annehmen, dass durch Erkältung eben so wie durch Erwärmung die Innigkeit der Verbindung zwischen Farbstoff und Säuren vermindert werde und es lässt sich diess um so schwieriger begreifen, als das bei dem Gefrierpunkte der besagten Flüssigkeit anfänglich sich bildende Eis noch farblos ist und erst bei weiter gehender Abkühlung sich bläuet und zwar um so tiefer, je niedriger die Temperatur wird. Da sowohl zur chemischen Verbindung als Trennung verschiedenartiger Stoffe ein gewisser Grad von Beweglichkeit ihrer Massentheilchen erforderlich ist, so kann man sich nicht recht vorstellen, wie in dem starren Eise der Farbstoff von der Säure sich abtrennen oder umgekehrt, wie in einem solchen Eise bei einer noch nicht zum Schmelzen desselben gehenden Temperaturserhöhung die in der Kälte getrennten Bestandtheile sich wieder vereinigen sollen. *)

Da es auch für einfach geltende Körper gibt, deren Färbung mit der Temperatur sich verändert (wie diess z. B. der Schwefel und das Brom in so auffallender Weise thun, welche bei steigender Erwärmung dunkler, beim Abkühlen immer heller werden, so dass meinen frühern Versuchen gemäss bei 50° unter Null der Schwefel völlig farb-

---

*) Die grosse Neigung des Cyanins zur Krystallisation ist vielleicht für eine künftige Erklärung des fraglichen so sonderbaren Farbenwechsels ein zu beachtender Umstand. Nach meinen Beobachtungen setzen sich aus der am Schlusse der voranstehenden Mittheilungen erwähnten SO_3-haltigen Cyaninlösung nach und nach mikroscopische Kryställchen des Farbstoffes ab, was zeigt, dass derselbe wohl in Folge seiner starken Neigung zur Krystallisation selbst von der mit ihm vergesellschafteten Schwefelsäure sich abzutrennen vermag.

los und das Brom ein schwach bräunliches Eis ist, das sicherlich bei einer noch niedrigern Temperatur ebenfalls farblos wäre), so kann in diesen Fällen von einer vorübergehenden Zersetzung als der Ursache des Farbenwechsels natürlich nicht die Rede sein. Eben so sind viele zusammengesetzte Materien bekannt, deren Färbung mit der Temperatur wechselt und von denen wir gewiss wissen, dass sie hierbei keine Zersetzung erleiden, wie uns hiefür die Untersalpetersäure, das Quecksilberoxid und noch viele andere Sauerstoff- und Schwefelverbindungen die augenfälligsten Beispiele liefern. Die genannte Säure stellt bei 50° unter Null ein farbloses Eis und das Quecksilberoxid ein blassgelbes Pulver dar, welches bei noch niedrigerer Temperatur ohne Zweifel weiss wäre. Es könnte daher möglicher Weise die durch Erwärmung und Abkühlung verursachte Bläuung des durch schwächere Säuren entfärbten Cyaninwassers von eigentlichen Zersetzungsvorgängen unabhängig sein und auf einer uns noch völlig unbekannten Ursache beruhen.

Trotz der sonst so grossen Fortschritte, welche in neuerer Zeit die Optik auf mehrern ihrer Gebiete gemacht hat, sind leider bis jetzt keine Lichterscheinungen noch so wenig begriffen, als die sogenannten Absorptionsfarben. Warum das Silber weiss, das Gold gelb und das Kupfer roth sei, warum der Schwefel bei niedriger Temperatur farblos, bei höherer gelb oder dunkelroth aussehe, warum farblose Elemente tief gefärbte Verbindungen und gefärbte Stoffe farblose Materien bilden können, darüber wie noch über manche andern verwandten Erscheinungen wissen wir dermalen noch so viel als Nichts. Es sind Thatsachen, über welche wir eben dieser Unwissenheit halber uns nur verwundern können und doch liegt sicherlich das Verständniss dieser Lichterscheinungen noch innerhalb des Bereiches möglichen Wissens. Und wer siehet es nicht

ein, dass ein solches Verständniss für die theoretische Chemie ganz insbesondere wünschenswerth und von der grössten Wichtigkeit wäre; denn so viel wissen wir denn doch schon, dass zwischen Licht und Stoff mannigfaltigste Wechselwirkungen statt finden, welche einmal auch nur ihrer nächsten Ursache nach begriffen, nicht fehlen können, unsere Einsicht in das Wesen der Materie namhaft zu erweitern und namentlich auch die feinsten chemischen Vorgänge uns zu enthüllen, welche im Innern der Stoffe Platz greifen.

Was eigentlich schon früher hätte erwähnt werden sollen, will ich noch nachträglich bemerken, dass nemlich die durch Säuren entfärbte Cyaninlösung wie durch Alkalien so auch durch eine Anzahl organischer flüssiger Substanzen wieder gebläuet wird, z. B. durch Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Aldehyd, Bittermandelöl, Aceton, kurz durch alle Flüssigkeiten, welche das Cyanin mit blauer Farbe aufzulösen vermögen. Lässt man einen oder zwei Tropfen der durch irgend eine Säure entfärbten Farbstofflösung in einige Gramme Weingeistes, Holzgeistes, Acetons u. s. w. fallen, so färbt sich das Gemisch blau und zwar um so tiefer, je reicher die besagte Lösung an Cyanin und je ärmer an Säure ist und unter sonst gleichen Umständen verursacht diejenige Cyaninlösung die stärkere Bläuung, welche die schwächere Säure enthält. Worauf diese bläuende Wirkung der Alkohole u. s. w. beruhet, vermag ich nicht zu sagen, vielleicht darauf, dass dieselben eine Art von Verbindung mit den Säuren eingehen und dadurch die entbläuende Einwirkung der letztern auf das Cyanin schwächen.

Vor einigen Jahren ist von mir auf die Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass verschiedenartige im gleichen Wasser gelöste Materien mit verschiedener Geschwindigkeit durch capillares Papier wandern und dadurch Tren-

nungen der mit einander vermischten Körper bewerkstelliget werden. In dieser Beziehung bietet die durch Schwefel-, Phosphor-, Salpeter- und Salzsäure entbläuete Cyaninlösung einige erwähnenswerthe Erscheinungen dar und ich will hier bemerken, dass die im Nachstehenden beschriebenen Versuche mit einem Gemisch angestellt wurden aus einem Raumtheil conzentrirter Cyaninlösung und zwei Raumtheilen Wassers bestehend, welches ein Tausendtel Schwefelsäure enthielt. Hängt man über dieses farblose Gemisch einen Streifen Filtrirpapiers in der Weise auf, dass sein unteres Ende in die Flüssigkeit taucht, so wird man bald an dem über die Farbstofflösung ragenden Theile des Streifens drei capillar benetzte Zonen bemerken, von denen die oberste farblos erscheint und keine Spur von Farbstoff oder Säure, sondern nur weingeisthaltiges Wasser enthält, die mittlere tiefblau, welche Färbung von freiem Cyanin herrührt, und die unterste Zone ebenfalls farblos, welche aber cyaninhaltig ist, wie daran zu sehen, dass sie mit irgend einer alkalischen Lösung bedupft, tief gebläuet wird. Nach einem halbstündigen Hängen ist der Streifen ungefähr einen Zoll hoch capillar benezt und sind die erwähnten Zonen an Höhe nahezu gleich. Dieser Versuch lässt sich noch auf die einfachere Art anstellen, dass man auf ein waagrecht liegendes Stück Filtrirpapiers einen Tropfen der farblosen Cyaninlösung fallen lässt, welcher sich rasch ausbreitend schon nach wenigen Sekunden drei conzentrische Ringe bildet, von welchen der innere und äussere farblos sind, der mittlere dagegen tief gebläuet erscheint.

Diese Thatsachen zeigen, dass durch die Capillarität des Papiers nicht nur eine Trennung des weingeisthaltigen Wassers von den darin gelösten Substanzen, sondern eine solche auch wenigstens theilweise von Säure und Farbstoff bewerkstelliget wird. Mit dieser Capillaritätswirkung hängt die Eigenschaft unserer farblosen Versuchsflüssigkeit zu-

sammen, blaue Schriftzüge zu liefern, wenn man mit derselben weisses Papier beschreibt, und zwar wird, wie sich diess übrigens von selbst versteht, eine solche Schrift um so rascher sich bläuen, je grösser die Capillarität des beschriebenen Papiers ist. Auf Glas oder Porzellan bleibt die Schrift farblos.

VII.

Einige nähere Angaben über das Photocyanin.

Es ist in einer voranstehenden Mittheilung bemerkt, dass der blaue Farbstoff, welcher unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in dem durch Ozon, Bleisuperoxid, beleuchteten Sauerstoff und Chlor gebleichten Cyaninwasser gebildet wird, von dem Müller'schen Blau schon dadurch sich unterscheide, dass seine alkoholische Lösung durch Säuren nicht entbläuet werde. So weit die Kleinheit des mir zu Gebot stehenden Materiales es gestattete, habe ich damit eine Reihe von Versuchen in der Absicht angestellt, noch weitere Eigenschaften des fraglichen Farbstoffes kennen zu lernen, welche Arbeit zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat, bei deren Angabe ich der Kürze und seiner Abkunft wie merkwürdigen Entstehungsweise halber das fragliche Pigment „Photocyanin" nennen will, dem Chemiker, welcher später die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ermitteln wird, es überlassend, den Namen beizubehalten oder abzuändern. Kann es sich doch vorerst nur um die Feststellung des Photocyanins als einer eigenthümlichen Verbindung handeln. Ungleich dem Cyanin wird sein Abkömmling durch Ozon verhältnissmässig nur langsam gebleicht, wie daraus zu ersehen, dass mit alkoholischer Photocyaninlösung gebläuete Papierstreifen in einer Ozonatmosphäre,

die schon in wenigen Sekunden viel tiefer gefärbte Cyaninstreifen bleicht, 25—30 Minuten verweilen müssen, bis sie völlig weiss geworden und ich will gleich beifügen, dass so gebleichtes Papier durch kein Mittel wieder gebläuet werden kann, was die völlige Zerstörung des Farbstoffes beurkundet. Man würde sich jedoch stark irren, wollte man aus diesem langsamen Bleichen auf eine grössere Beständigkeit des Photocyanins schliessen, welches nach meinen Beobachtungen im Lichte sogar noch rascher als das Cyanin selbst sich ausbleicht, wesshalb von seiner Anwendung in der Färberei wohl keine Rede sein kann, trotz der Schönheit und reinen Bläue des Farbstoffes. Der Grund dieser Zerstörbarkeit liegt ohne Zweifel in der grossen Leichtigkeit, mit der das Photocyanin unter dem Einflusse des Sonnenlichtes auch bei Abwesenheit von Sauerstoff in anderartige Materien sich umsetzt, unter welchen sich erwähntermaassen ein Farbstoff befindet, der mit kirschrother Farbe im Wasser sich löst und durch Säuren entfärbt wird.

Wie man aus nachstehenden Angaben ersehen wird, ist das Verhalten des Photocyanins zum Chlor ein höchst merkwürdiges und meines Wissens bis jetzt einzig in seiner Art. Tröpfelt man zu der geistigen Lösung des Farbstoffes nicht mehr Chlorwasser, als eben zu ihrer vollständigen Entbläuung nöthig ist, so zeigt sie nur noch einen schwachen Stich ins Violette, lässt sich aber sofort wieder bläuen durch alle die chemischen Mittel, welche diese Wirkung auch auf das durch Ozon, Bleisuperoxid und Chlor frisch gebleichte Cyaninwasser hervorbringen. Fügt man der durch Chlor entbläueten Photocyaninlösung wässrigen Schwefelwasserstoff, schweflichte Säure, Pyrogallussäure, Jodkalium u. s. w. zu, so bläuet sich die Flüssigkeit augenblicklich, ohne dass diese Färbung durch Säuren wieder aufgehoben würde. Auch die Alkalien färben die gebleichte Farbstofflösung durch violett hindurch gehend wieder blau. Eben

so bläuen alle von mir untersuchten metallischen Elemente die entfärbte Flüssigkeit mehr oder minder rasch, je nach der Natur und dem Grade der Zertheilung des angewendeten Metalles. Uebergiesst man ein reines Thalliumstäbchen mit der gebleichten Lösung, so fängt sie sofort an erst violett und bald sich blau zu färben; eben so wirken fein zertheiltes Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Wismuth, wie auch die edlen Metalle: Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Iridium und Palladium, unter welchen durch Wirksamkeit vor allen der Platinmohr sich ausgezeichnet, der die gebleichte Flüssigkeit augenblicklich bläuet und ich füge noch bei, dass ihm in dieser Beziehung das gelöste Zinnchlorür gleichkommt. Kaum ist nöthig hier noch ausdrücklich zu bemerken, dass durch Photocyaninlösung erst gebläuete und dann in einer Chloratmosphäre gebleichte Papierstreifen beim Einführen in HS- oder SO_2-Gas sich augenblicklich wieder bläuen.

Die mittelst Chlorwassers entfärbte Farbstofflösung bläuet sich aber auch ohne Anwendung eines chemischen Mittels langsam in vollkommener Dunkelheit, ziemlich rasch in starkem zerstreueten — und sehr schnell in dem unmittelbaren Sonnenlichte. Fügt man zu tiefblauer Photocyaninlösung nicht mehr Chlorwasser, als eben zu ihrer vollständigen Entfärbung erforderlich ist, so wird diese Flüssigkeit beinahe in demselben Augenblicke, wo das unmittelbare Sonnenlicht auf sie fällt, anfangen sich sichtlich zu färben, um schon nach 20—25 Sekunden tief gebläuet zu erscheinen, so dass es kaum eine andere Substanz geben dürfte, welche diesen Grad von Empfindlichkeit gegen das Licht zeigt. Eine gleiche Bläuung ebenfalls durch Violett hindurchgehend tritt auch ohne alle Mitwirkung des Lichtes ein, wenn die gebleichte Photocyaninlösung bis zu ihrem Siedpunkt erhitzt wird. Wodurch aber auch immer diese Flüssigkeit wieder gebläuet werden mag, so wird sie durch

Chlor wieder entfärbt, damit sie sich bei Anwendung der vorhin erwähnten Mittel abermals bläue, was in hohem Grade wahrscheinlich, wo nicht gewiss macht, dass die unter so verschiedenen Umständen auftretende Bläuung von einer Ausscheidung unveränderten Photocyanins herrühre.

Alle die in dieser Mittheilung angeführten Thatsachen scheinen mir zu der Annahme zu berechtigen, dass die anfänglich durch das Chlor bewirkte Entbläuung des Photocyanins auf der Bildung einer farblosen Verbindung beider Materien mit einander beruhe, in welcher der Salzbildner noch in einem beweglichen Zustande sich befindet, d. h. auf andere chlorgierige Substanzen übertragbar ist. Da nun sämmtliche Materien, welche die gebleichte Farbstofflösung zu bläuen vermögen, auch die Fähigkeit mit einander theilen, mehr oder minder begierig Chlor aufzunehmen, so erkläre ich mir die durch sie bewerkstelligte Färbung durch die Annahme, dass dieselben der farblosen Photocyaninverbindung Chlor entziehen und dadurch den gebundenen Farbstoff unverändert wieder frei zu machen.

Was die durch das Sonnenlicht bewirkte Wiederbläuung der gebleichten Flüssigkeit betrifft, so liegt nach meinem Dafürhalten der Grund hievon in dem bekannten Einflusse, welchen das Licht auf das freie Chlor und Wasser ausübt und der darin besteht, beide Materien zur Umsetzung in Salzsäure und Sauerstoff zu bestimmen. Da nun die durch chlorgierige Substanzen verursachte Bläuung zu dem Schlusse führen muss, dass das Chlor in der farblosen Photocyaninverbindung noch als solches, d. h. in einem übertragbaren Zustand enthalten sei, so darf man wohl annehmen, dass so beumständetes und unter den erregenden Einfluss des Lichtes gestelltes Chlor wie das freie zum Wasser sich verhalten, d. h. mit letzterm ebenfalls in Salzsäure und Sauerstoff sich umsetzen könne, durch welchen Vorgang selbstverständlicher Weise das Photocyanin in Freiheit ge-

setzt werden müsste. Dass aber der unter diesen Umständen frei werdende Sauerstoff (stamme derselbe nach meiner Ansicht von der oxidirten Salzsäure oder nach der herrschenden Lehre vom Wasser her) auf einen Theil des vorhandenen Farbstoffes oxidirend und desshalb zerstörend einwirke, ist schon an und für sich wahrscheinlich, zu welcher Vermuthung aber noch insbesondere die Thatsache berechtiget, dass die durch Chlor erst gebleichte und durch das Sonnenlicht wieder gebläuete Photocyaninlösung nicht mehr ganz die Tiefe ihrer ursprünglichen Färbung zeigt und bei der gleichen Lösung, die mehrere Male hinter einander durch Chlorwasser entbläuet und durch das Sonnenlicht wieder gebläuet worden, die folgende Färbung immer um ein Merkliches schwächer ausfällt, als die unmittelbar vorangegangene, so dass durch ein fünf- bis sechsmaliges Bleichen und Wiederbläuen die Flüssigkeit so verändert wird, dass sie kein Photocyanin mehr enthält, d. h. durch Licht oder irgend ein anderes der erwähnten Mittel sich nicht mehr bläuen lässt, in welchem Zustande sie eine schwach kirschrothe Färbung zeigt. Die durch Erhitzung der frisch gebleichten Photocyaninlösung wieder hervorgerufene Bläuung erkläre ich mir durch die Annahme, dass auch unter diesen Umständen das bewegliche mit dem Farbstoffe verbundene Chlor bestimmt werde, mit Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen, welcher letztere ebenfalls oxidirend auf einen Theil des vorhandenen Farbstoffes einwirken dürfte. Wie sich diess zum Voraus erwarten liess, verhält sich ähnlich dem Chlor auch das Brom zum Photocyanin, wie schon daraus erhellt, dass die mit der geistigen Farbstofflösung gebläueten Papierstreifen selbst in einer schwachen Bromatmosphäre sich rasch bleichen, um in HS- oder SO_2-Gas eingeführt, wieder sofort gebläuet zu werden und eben so wird die durch schwaches Bromwasser entfärbte Photocyaninlösung vom

Thallium, Jodkalium, Zinnchlorür u. s. w. wieder gebläuet, auch durch Jodwasser lässt sich die Farbstofflösung entbläuen und durch SO_2 wieder färben, welche Thatsachen es wahrscheinlich machen, dass das Brom und Jod mit dem Photocyanin Verbindungen einzugehen vermögen, ähnlich denen, welche das Chlor mit dem Farbstoff hervorbringt.

Schliesslich noch einige nähere Angaben über die von mir befolgte Methode der Darstellung des Photocyanins, welches mir zur Anstellung der eben beschriebenen Versuchen diente. Ein Gemisch von hundert Theilen Wassers und zehn Theilen conzentrirter alkoholischer Cyaninlösung (1% Farbstoff enthaltend) wurde mit drei bis vier Theilen Bleisuperoxides bei gewöhnlicher Temperatur so lange zusammen geschüttelt, bis die Flüssigkeit vollkommen entbläuet war, was schon im Laufe weniger Sekunden erfolgte. Die abfiltrirte völlig farblose und klare Flüssigkeit wurde der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, unter welchen Umständen erwähntermassen sie sofort anfieng, sich gelblich zu trüben, um bei fortdauernder Lichteinwirkung wieder klar zu werden und sich dann zu bläuen. Hatte die Färbung der Flüssigkeit eine merklich starke Tiefe erlangt (was bei kräftiger Besonnung schon nach 25—30 Minuten der Fall ist), so wurde sie auf ein doppeltes Filtrum gebracht, um das ausgeschiedene Photocyanin zurück zu halten. Das klare licht kirschroth gefärbte Filtrat liess man abermals bis zur tiefen Färbung besonnen, welche von weiter ausgeschiedenem Farbstoff herrührte, den man wieder durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit trennte. Wurden diese Operationen fünf oder sechsmal wiederholt, so schied sich bei weiterer Besonnung kein Photocyanin mehr aus der Flüssigkeit ab und zeigte sie nun eine zwar nicht tiefe, aber doch noch merklich kirschrothe Färbung, welche durch Säuren aufgehoben,

durch Alkalien wieder hergestellt wurde. Das wiederholte Besonnen und Filtriren hatte zum Zweck, das gebildete Photocyanin möglichst dem um- oder zersetzenden Einflusse des Sonnenlichtes zu entziehen, durch welchen Kunstgriff man eine grössere Menge des Farbstoffes gewinnt, als erhalten würde, wenn man das durch Bleisuperoxid gebleichte Cyaninwasser ununterbrochen der Einwirkung des Sonnenlichtes so lange ausgesetzt sein liesse, bis aus der Flüssigkeit kein Photocyanin mehr ausgeschieden würde. Zum Schlusse muss ich noch der bemerkenswerthen Thatsache erwähnen, dass die Anwesenheit kleiner Mengen freier Säuren oder Alkalien wie in dem durch Ozon, so auch in dem durch Bleisuperoxid beleuchteten Sauerstoff oder Chlor gebleichten Cyaninwasser die Bildung des Photocyanins verhindert.

VIII.

Ueber das Photoerythrin.

In der voranstehenden Mittheilung ist bereits erwähnt, dass mit Photocyanin gebläuete Papierstreifen in ozonisirter Luft gebleicht werden, jedoch viel langsamer, als durch Cyanin gleich tief gefärbtes Papier. Soweit es die Kleinheit des mir zu Gebot stehenden Materials zuliess, stellte ich noch weitere Versuche über das Verhalten des Photocyanins zum Ozon an und zwar mit Wasser, welches durch die alkoholische Lösung des Farbstoffes tief gebläuet war. Dieses Photocyaninwasser, mit ozonisirter Luft geschüttelt, entfärbt sich vollständig, obwohl ebenfalls langsamer als gleich tief gefärbtes Cyaninwasser, welche gebleichte Flüssigkeit in der Dunkelheit vollkommen farblos bleibt. Der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt,

fängt sie jedoch bald an sich zu röthen, um schon nach einer halbstündigen Besonnung prachtvoll columbinroth zu erscheinen, welche Färbung auch bei völligem Abschlusse des Sauerstoffes erfolgt. Da die so geröthete Flüssigkeit klar ist und unverändert durch ein doppeltes Filtrum geht, so muss der unter den erwähnten Umständen gebildete Farbstoff in Wasser gelöst sein und seiner Entstehungsweise und Farbe wegen will ich ihm einstweilen den Namen „Photoerythrin" beilegen, der später in einen passendern umgewandelt werden mag.

Die Alkalien scheinen die Färbung der wässrigen Photoerythrinlösung nicht im Mindesten zu verändern, während dieselbe durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure merklich abgeschwächt und ins Violette schattirt wird. Ganz besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Photoerythrins zum ozonisirten Sauerstoff, durch welchen es beinahe eben so schnell als das Cyanin entfärbt wird, wie daraus erhellt, dass eine tiefrothe Lösung des Farbstoffes, nur wenige Augenblicke mit stark ozonisirter Luft zusammen geschüttelt, vollkommen farblos erscheint, um in der Dunkelheit auch so zu bleiben. Wird aber die gebleichte Flüssigkeit der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt sie bald an sich zu röthen, ohne jedoch auch bei längerer Besonnung die Tiefe der Färbung wieder zu erlangen, welche die Photoerythrinlösung vor ihrer Behandlung mit Ozon zeigte, welcher Umstand schon auf eine theilweise Zerstörung des Farbstoffes hindeutet. Hat im Sonnenlichte die Flüssigkeit das Maximum ihrer columbinrothen Färbung erreicht und wird sie nun auf's Neue mit ozonisirter Luft geschüttelt, so bleicht sie sich sofort wieder, um unter der Einwirkung des Lichtes mit abermals verminderter Stärke sich zu röthen und nachdem fünf oder sechs Male hintereinander ein solches Bleichen und Färben wiederholt worden, ist die Flüs-

sigkeit keiner weiteren Röthung mehr fähig, was als Beweis der völligen Zerstörung des Photoerythrins gelten kann.

Was die farblose Verbindung sei, welche bei der Behandlung des Photocyaninwassers mit Ozon gebildet wird und aus der unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Photoerythrin hervorgeht, lässt sich dermalen noch eben so wenig sagen, als wir etwas Sicheres über die chemische Natur der gleichfalls farblosen Verbindung anzugeben wissen, welche bei der Einwirkung des Ozons auf die Photoerythrinlösung entsteht. Hinsichtlich der letztern Verbindung bin ich geneigt zu vermuthen, dass sie anfänglich aus unverändertem Farbstoff und Ozon (beweglichem Sauerstoff) bestehe, und letzteres, in der Dunkelheit ruhend, durch das Licht bestimmt werde, auf einen Theil des vorhandenen Photoerythrins oxidirend, d. h. zerstörend einzuwirken und dadurch einen andern Theil des Farbstoffes in Freiheit zu setzen. Wie man leicht einsieht, müsste ein solcher Vorgang die Röthung der Flüssigkeit und zwar, mit der ursprünglichen Färbung verglichen, eine verminderte zur unmittelbaren Folge haben. Es liesse sich die fragliche farblose Erythrinverbindung vergleichen mit dem blauen in Weingeist gelösten ozonisirten Guajak, welches unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes ziemlich rasch desshalb sich entfärbt, weil unter diesen Umständen das in der Verbindung enthaltene Ozon angeregt wird, auf einen Theil des mit ihm vergesellschafteten Harzes oxidirend, d. h. zerstörend einzuwirken, wodurch der unverändert gebliebene und seines (bläuenden) Ozons beraubte Theil des Guajaks wieder farblos wird. Durch wiederholtes Bläuen (ozonisiren) und Bleichen der gleichen Harzlösung verliert daher dieselbe die Fähigkeit, sich durch die Ozonide: Bleisuperoxid u. s. w. bläuen zu lassen, gerade so, wie die Photoerythrinlösung bei gleicher Behandlung der Röthung

im Sonnenlicht unfähig wird. Nach meinem Dafürhalten wird also in dem einen Falle der chemische Bestand des Harzes, im andern Falle derjenige des Photoerythrins durch die oxidirenden Wirkungen verändert, welche der mit diesen Materien vergesellschaftete und noch bewegliche Sauerstoff unter dem anregenden Einflusse des Sonnenlichtes auf die Bestandtheile des Harzes und Farbstoffes hervorbringt. Ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass es mir nicht gelungen ist, die durch Ozon oder Bleisuperoxid gebleichte Photoerythrinlösung mittelst ozongieriger Materien, z. B. HS, SO_2 u. s. w. zu röthen, welche Färbung nur durch das Licht wieder hervorgerufen werden kann.

Was die farblose Verbindung betrifft, welche bei der Einwirkung des Ozons auf das Photocyaninwasser entsteht und aus der unter dem Einflusse des Sonnenlichtes das Photoerythrin hervorgeht, so möchte ich vermuthen, dass auch sie noch beweglichen Sauerstoff enthalte, welcher nur der Anregung des Lichtes bedarf, um auf die mit ihm vergesellschaftete organische Materie oxidirende Wirkungen hervor zu bringen, in deren Folge das Photoerythrin entstünde. Früher schon ist bemerkt worden, dass das im Wasser vertheilte und der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzte Photocyanin auch bei Ausschluss von Sauerstoff in einem in Wasser löslichen Farbstoff übergeführt werde, über dessen Verhalten zum Ozon ich ebenfalls einige Versuche angestellt habe, deren Ergebnisse noch kurz angegeben werden sollen. Ist die wässrige Lösung des fraglichen Farbstoffes etwas conzentrirt, so erscheint sie braunroth, wenn stark verdünnt schmutzig kirschroth, welche Färbung durch Säuren augenblicklich in eine gelbe umgewandelt wird, um dadurch Alkalien wieder in die rothe sich überführen zu lassen. Schüttelt man die Farbstofflösung mit Ozon zusammen, so färbt sie sich ebenfalls und beinahe augenblicklich bräunlich gelb, ohne aber durch Al-

das Schwefelwasserstoffgas, während beide Substanzen im vollkommen wasserfreien Zustande nicht im mindesten auf einander einwirken. Während feuchtes Ozon sämmtliche organischen Farbstoffe mit grosser Kräftigkeit zerstört, wirkt es im wasserfreien Zustande nicht im geringsten auf dieselben ein, falls auch sie vollkommen trocken sind, wie schon daraus zu ersehen ist, dass die Färbung eines mittelst Indigotinctur gebläueten oder durch Fuchsinlösung gerötheten und über Vitriolöl vollkommen getrockneten Papierstreifens nicht gebleicht wird, wie lange man ihn auch der Einwirkung der stärksten und ebenfalls wasserfreien Ozonatmosphäre ausgesetzt sein lässt. Die Gerbgallus-, Gallus- und Pyrogallussäure werden selbst im festen Zustande vom feuchten Ozon rasch erst zu braunen Huminsubstanzen oxidirt und bei längerer Einwirkung desselben vollständigst zerstört, wesshalb Papierstreifen, mit den wässrigen Lösungen der genannten Säuren getränkt, in ozonisirter Luft erst gebräunt und dann gebleicht werden, während wasserfreies Ozon auf die gleichen und ebenfalls trockenen Säuren nicht die geringste oxidirende Wirkung hervorbringt. Selbst das feste Guajakharz wird vom feuchten Ozon gebläuet, welche Färbung auf einer lockern Verbindung beruht, welche beide Materien mit einander eingehen. Tränkt man daher Streifen von Filtrirpapier mit der geistigen Lösung des Harzes und lässt dieselben nahe zu trocken werden, so bläuen sie sich im feuchten Ozon ziemlich rasch, während das gleiche harzhaltige und über Vitriolöl getrocknete Papier im wasserfreien Ozon völlig farblos bleibt.

Bekanntlich bringt auch der in einer Anzahl sehr verschiedenartiger Substanzen enthaltene Sauerstoff oxidirende Wirkungen hervor, vollkommen gleich denen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff verursacht, wie z. B. ein Theil des in den Superoxiden des Bleies, Mangans, Nickels, der

Ozon sich verhält, wesshalb ich auch geneigt sein muss, die Entfärbung des Erstern durch Ozon und die Wiederröthung des gebleichten Farbstoffes durch das Sonnenlicht eben so zu deuten, wie die Veränderungen, welche das Photoerythrin unter den gleichen Umständen erleidet.

Natürlich lässt sich über die chemischen Beziehungen, in welchen das Cyanin, Photocyanin, Photoerythrin und der zuletzt besprochene ebenfalls nur unter der Mitwirkung des Lichtes sich bildende kirschrothe Farbstoff zu einander stehen, so lange nichts Näheres angeben, als die Zusammensetzung dieser Materien unbekannt bleibt, wesshalb sehr zu wünschen ist, dass diese freilich keineswegs ganz leichte Aufgabe von einem ihr gewachsenen Chemiker bald gelöst werde. Wie lückenhaft aber auch die voranstehenden Angaben über die genannten Farbstoffe noch sind, so viel, denke ich, erhellt doch schon aus ihnen, dass wir es mit einer Gruppe von Körpern zu thun haben, die in einem hohen Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen. Die ungewöhnliche Entstehungsweise des Photocyanins und die Fähigkeit dieser sonst so leicht zerstörbaren Materie mit dem so kräftig wirksamen Chlor eine farblose Verbindung einzugehen, aus welcher der Farbstoff unverändert sich wieder abscheiden lässt, sind Thatsachen, welche, von allem Uebrigen abgesehen, allein schon die wissenschaftliche Neugierde des chemischen Forschers reitzen und ihn zu weitern Untersuchungen so merkwürdig eigenthümlicher Verhältnisse anspornen müssen.

IX.

Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons.

Wohl bekannt ist, dass sowohl die chemische Verbindung mancher einfachen Stoffe unter einander als bisweilen auch die gegenseitige Zerlegung zusammengesetzter Körper durch die Gegenwart des Wassers, eingeleitet wird, ohne dass diese Materie irgend welchen stofflichen Theil an solchen Vorgängen zu nehmen scheint, wie hievon die langsame Oxidation so vieler unorganischen und organischen Substanzen in feuchtem Sauerstoff und die Umsetzung der schweflichten- und Schwefelwasserstoffsäure in Schwefel und Wasser augenfällige Beispiele liefern.

Meine frühern Versuche haben dargethan, dass in einer grossen Anzahl von Fällen solcher langsamen Oxidationen Wasserstoffsuperoxid gebildet wird und neben dieser Verbindung zuweilen auch freier ozonisirter Sauerstoff auftritt, wie diess z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft geschieht. Da ich schon öfters meine Ansicht über diesen Vorgang ausgesprochen habe, so kann hier die Bemerkung genügen, dass meiner Annahme gemäss das Vorbild aller solcher Oxidationen die langsame Verbrennung des Phosphors ist, bei welcher der neutrale Sauerstoff in Ozon und Antozon sich spaltet, letzteres mit Wasser zu Superoxid sich verbindend, ersteres die Oxidation des Phosphors bewerkstelligend.

Die Ergebnisse meiner neuern Untersuchungen berechtigen jedoch zu der Annahme, dass bei den in feuchtem Sauerstoffgas erfolgenden langsamen Oxidationen das Wasser noch eine weitere als die angedeutete Rolle spiele; denn wenn dasselbe nur dadurch derartige Oxidationsvorgänge

einleitete, dass es seiner grossen Neigung halber mit dem Antozon unmittelbar zu Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden, die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes bewerkstelligen hälfe, so müsste auch das trockene Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur alle die Materien oxidiren, welche in dem feuchten gewöhnlichen Sauerstoff die langsame Oxidation erleiden. Dass dem aber nicht so sei, werden die nachstehenden Angaben zeigen, bei deren Darlegung ich um so umständlicher sein werde, als durch dieselben eine allgemeine Thatsache festgestellt werden soll.

Meinen frühern Mittheilungen gemäss oxidirt sich sowohl das Thallium als auch das Oxidul dieses Metalles im ozonisirten Sauerstoff rasch zum braunen Oxide, wesshalb ein mit der wässrigen Lösung von TLO getränkter Papierstreifen als äusserst empfindliches Reagens auf Ozon dienen kann, durch welches das Papier sofort gebräunt wird. Hat man in einer Flasche auf die bekannte Weise atmosphärischen Sauerstoff so stark ozonisirt, dass ein mit Thalliumoxidullösung benetzter und in diese Luft eingeführter Papierstreifen schon im Laufe weniger Minuten tief gebräunt wird oder ein glänzendes Thalliumstäbchen mit einer braunen Hülle sich überzieht, so wird die gleiche ozonhaltige Luft, nachdem sie nur kurze Zeit mit reinem Vitriolöl in Berührung gestanden, also getrocknet worden ist, vollkommen gleichgültig gegen das Metall sich verhalten, wie daraus abzunehmen ist, dass dasselbe seinen Glanz unvermindert beibehält, wie lange man es auch in der besagten Ozonatmosphäre verweilen lässt. Ich habe ein Stück Thallium wochenlang unter solchen Umständen aufbewahrt, ohne dass die Oberfläche des Metalles im mindesten verändert worden wäre und eben so konnte ein mit gelöstem Thalliumoxidul getränkter und über Vitriolöl getrockneter Papierstreifen für unbestimmte Zeit der Einwirkung der stärksten wasserfreien Ozonatmosphäre ausgesetzt werden, ohne sich

im geringsten zu bräunen, welche Unveränderlichkeit beweist, dass auch das trockene Thalliumoxidul unter den erwähnten Umständen nicht einmal spurweise oxidirt wird. Bekanntlich oxidirt sich das metallische Blei, dessen Oxid und ein Theil der Basis des Bleiessigs im feuchten Ozon zu Bleisuperoxid, während jene Substanzen im Trockenen des gänzlichen unverändert blieben. Dass das Silber vom feuchten Ozon zu Superoxid oxidirt wird, ist von mir schon vor Jahren gezeigt worden und meine spätern Versuche haben dargethan, dass das gleiche Metall im trockenen Ozon durchaus unangegriffen bleibt, wie daraus erhellt, dass ein polirtes Blech von chemisch reinem Silber wochenlang der Einwirkung der stärksten Ozonatmosphäre ausgesetzt sein kann, ohne dass dessen Metallglanz im geringsten vermindert würde oder das Ozon verschwände.

Arsen wird vom feuchten Ozon rasch oxidirt, woher es kommt, dass in letzterm die um Glasröhren gelegten Arsenflecken schnell verschwinden und saure Stellen von $As O_5$ zurücklassen, was im trockenen Ozon nicht geschieht, wie lange dasselbe auch mit den besagten Flecken in Berührung stehen mag. Mit andern als den genannten Metallen, welche sich im feuchten Ozon oxidiren, habe ich noch keine Versuche angestellt, es ist jedoch kaum daran zu zweifeln, dass keines derselben im trockenen Ozon die Oxidation erleiden werde.

Eine nicht geringe Zahl von Schwefelmetallen oxidiren sich im feuchten Ozon rasch zu Sulfaten, wie z. B. das Schwefelblei, wesshalb die damit gebräunten Papierstreifen in einer solchen Ozonatmosphäre ziemlich rasch gebleicht werden. Besagte über Vitriolöl vollständig getrocknete Papierstreifen bleiben im wasserfreien Ozon braun, wie lange sie auch damit in Berührung stehen mögen. Dass die Mehrzahl der Jodmetalle durch das feuchte Ozon unter Jodausscheidung augenblicklich zersetzt wird, ist längst

bekannt; beruhet doch hierauf eines der empfindlichsten Ozonreagentien, nemlich das Jodkaliumstärkepapier, welches durch das Ozon sofort gebräunt oder gebläuet wird, je nachdem das Papier trocken oder angefeuchtet ist. Wasserfreies Ozon bringt auf das ebenfalls vollkommen trockene Reagenspapier nicht die geringste Wirkung hervor, welche Thatsache allein schon beweist, dass wasserfreies Jodkalium und Ozon chemisch gleichgültig zu einander sich verhalten. Setzt man das gepulverte und vollkommen entwässerte Salz mit gleich beschaffenem Ozon in Berührung, so bleibt das Jodkalium völlig weiss. Ich habe solches Salz Tage lang in einer starken über Vitriolöl getrockneten Ozonatmosphäre verweilen lassen, ohne dass dasselbe auch nur im mindesten gebräunt oder das Ozon verschwunden wäre. Meinen frühern Versuchen gemäss wird selbst das feste gelbe Blutlaugensalz durch feuchtes Ozon rasch in das rothe Cyanid unter Bildung von Kali und Ausscheidung von Wasser übergeführt, während trockenes Ozon auf das wasserfreie Cyanür nicht die geringste Wirkung hervorbringt. Feuchtes Ozon oxidirt die Basis der Manganoxidulsalze ziemlich rasch zu Superoxid unter Ausscheidung ihrer Säuren, wovon selbst das Sulfat keine Ausnahme macht, woher es kommt, dass Papierstreifen, mit der Lösung des letztgenannten Salzes getränkt, in einer Ozonatmosphäre sich schnell bräunen. Solche Streifen, über Vitriolöl getrocknet, bleiben in wasserfreiem Ozon weiss, wie lange man auch zwischen beiden die Berührung andauern lässt.

Bei Anwesenheit von Wasser verbindet sich das Ozon augenblicklich mit SO_2 zu Schwefelsäure, wesshalb die beiden erstern Substanzen sofort verschwinden, wenn sie im rechten Verhältniss zusammen gebracht worden. Trockenes Ozon und SO_2-Gas vereinigen sich nicht mit einander und bilden ein Gemeng, welches nach seinen beiden Bestandtheilen riecht. Feuchtes Ozon zerstört augenblicklich

das Schwefelwasserstoffgas, während beide Substanzen im vollkommen wasserfreien Zustande nicht im mindesten auf einander einwirken. Während feuchtes Ozon sämmtliche organischen Farbstoffe mit grosser Kräftigkeit zerstört, wirkt es im wasserfreien Zustande nicht im geringsten auf dieselben ein, falls auch sie vollkommen trocken sind, wie schon daraus zu ersehen ist, dass die Färbung eines mittelst Indigotinctur gebläueten oder durch Fuchsinlösung gerötheten und über Vitriolöl vollkommen getrockneten Papierstreifens nicht gebleicht wird, wie lange man ihn auch der Einwirkung der stärksten und ebenfalls wasserfreien Ozonatmosphäre ausgesetzt sein lässt. Die Gerbgallus-, Gallus- und Pyrogallussäure werden selbst im festen Zustande vom feuchten Ozon rasch erst zu braunen Huminsubstanzen oxidirt und bei längerer Einwirkung desselben vollständigst zerstört, wesshalb Papierstreifen, mit den wässrigen Lösungen der genannten Säuren getränkt, in ozonisirter Luft erst gebräunt und dann gebleicht werden, während wasserfreies Ozon auf die gleichen und ebenfalls trockenen Säuren nicht die geringste oxidirende Wirkung hervorbringt. Selbst das feste Guajakharz wird vom feuchten Ozon gebläuet, welche Färbung auf einer lockern Verbindung beruht, welche beide Materien mit einander eingehen. Tränkt man daher Streifen von Filtrirpapier mit der geistigen Lösung des Harzes und lässt dieselben nahe zu trocken werden, so bläuen sie sich im feuchten Ozon ziemlich rasch, während das gleiche harzhaltige und über Vitriolöl getrocknete Papier im wasserfreien Ozon völlig farblos bleibt.

Bekanntlich bringt auch der in einer Anzahl sehr verschiedenartiger Substanzen enthaltene Sauerstoff oxidirende Wirkungen hervor, vollkommen gleich denen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff verursacht, wie z. B. ein Theil des in den Superoxiden des Bleies, Mangans, Nickels, der

Uebermangansäure u. s. w. gebundenen Sauerstoffes diess thut, wesshalb ich derartige Sauerstoffverbindungen „Ozonide“ nenne. Diese Gruppe von Oxiden besitzt z. B. das Vermögen SO_2 sofort zu Schwefelsäure zu oxidiren und da hierbei zugleich Sulfate gebildet werden, so bewirkt SO_2 eine rasche Farbenveränderung der besagten Ozonide. Werden z. B. mit PbO_2, $Mn\,O_2$, TLO_3 behaftete feuchte Papierstreifen*) der Einwirkung gasförmiger schweflichter Säure ausgesetzt, so bleichen sie sich sehr rasch aus in Folge der unter diesen Umständen gebildeten farblosen Sulfate. Feuchte durch Kalibichromat gelb gefärbte Papierstreifen werden in dem gleichen Gase grün und Glasstreifen, auf welchen man gelöstes Kalipermanganat hat vertrocknen lassen und die desshalb roth gefärbt sind, verlieren im feuchten SO_2-Gas rasch diese Färbung. Alle die genannten Ozonide verhalten sich jedoch im wasserfreien Zustande gegen das trockene schweflichtsaure Gas eben so gleichgültig als das freie trockene Ozon.

Wie wohl bekannt, wird das feuchte Schwefelwasserstoffgas durch eine Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen augenblicklich zerstört, durch welche Wirksamkeit die Permanganate sich ganz besonders auszeichnen. Aber selbst diese so kräftig oxidirende Salze, falls sie völlig wasserfrei sind, bleiben im trockenen Schwefelwasserstoffgas des gänzlichen unverändert, unter welchen Umständen natürlich auch HS nicht zerstört wird. Ich habe Tage lang in solchem Gas Glasstreifen verweilen lassen, auf welchen ich Kalipermanganatlösung über Vitriolöl habe vertrocknen

*) Solche Streifen verschafft man sich leicht dadurch, dass man Filtrirpapier mit der Lösung des basisch essigsauren Bleioxides, eines Manganoxidulsalzes und des Thalliumoxidules getränkt, so lange der Einwirkung einer kräftigen Ozonatmosphäre aussetzt, bis es deutlichst gebräunt ist.

lassen und die stark roth gefärbt waren, ohne dass deren Färbung im mindesten verändert oder das Schwefelwasserstoffgas zerstört worden wäre.

Aus den voranstehenden Angaben geht zur Genüge hervor, dass die Anwesenheit von Wasser eine unerlässliche Bedingung für die chemische Wirksamkeit sowohl des gebundenen als freien ozonisirten Sauerstoffes ist und wird wahrscheinlich, dass es nur wenige Materien gebe, welche durch das Ozon ohne Beisein des Wassers sich zu oxidiren vermögen. Es fragt sich nun, wie denn das Wasser den ozonisirten Sauerstoff zur Oxidation der oben erwähnten Materie bestimme. Wäre derselbe im Wasser merklich löslich, so könnte man vermuthen, dass letzteres die Oxidation desshalb einleite, weil es das Ozon, durch Lösung flüssig machend, in eine innigere Berührung mit den oxidirbaren Materien bringe. Nach meinen Versuchen löst sich aber der ozonisirte Sauerstoff im Wasser so gut als gar nicht auf und doch verschwindet beinahe augenblicklich der stärkste Ozongehalt selbst grösserer Gefässe, wenn man denselben mit einer verhältnissmässig nur kleinen Menge der Lösung ozongieriger Substanzen, z. B. des Thalliumoxidules, Jodkaliums, Ferrocyankaliums, der Pyrogallussäure, der Indigotinctur u. s. w. schüttelt. Wie mir scheinen will, lässt sich kaum annehmen, dass alles unter den erwähnten Umständen so rasch verschwundene Ozon erst in Wasser aufgelöst worden sei, bevor es die genannten Substanzen oxidirt habe. Jch wage es daher vorerst noch nicht, über den in Rede stehenden Einfluss des Wassers irgend welche Ansicht zu äussern, es für räthlich haltend, mit einer Erklärung zuzuwarten, bis weitere Thatsachen eine solche von selbst an die Hand geben. Bei diesem Anlasse kann ich jedoch nicht umhin, einige Bemerkungen über gewisse oxidirende Wirkungen zu machen, welche das Chlor und Brom ebenfalls nur unter Beisein

des Wassers auf eine Anzahl von Materien hervor zu bringen vermögen. Bekannt ist z. B. dass vollkommen trockene organische Farbstoffe vom wasserfreien Chlor oder Brom nicht zerstört werden, während diess bei Gegenwart des Wassers in raschester Weise geschiehet, welche Thatsache die heutige Theorie durch die Annahme erklärt, dass unter diesen Umständen das Wasser zerlegt und dessen Sauerstoff von den oxidirbaren Farbstoffen, der Wasserstoff vom Chlor u. s. w. aufgenommen werde. Da obigen Angaben zufolge der wasserfreie ozonisirte Sauerstoff eben so wenig als das gleich beschaffene Chlor oder Brom das geringste Bleich- oder oxidirende Vermögen gegen die trockenen organischen Farbstoffe äussert, ein solches aber augenblicklich durch zugefügtes Wasser erlangt, so kann selbstverständlich in einem solchen Falle von einer Zersetzung dieser Verbindung als der Ursache der eintretenden Bleichwirkung nicht entfernt die Rede sein, worauf auch immer die Mitwirkung des Wassers beruhen mag, und muss desshalb letzteres hierbei eine andere Rolle als diejenige spielen, welche man ihm beim Bleichen der organischen Pigmente durch Chlor und Brom beimisst. Es ist nicht unmöglich, für mich sogar wahrscheinlich, dass das Wasser aus dem gleichen Grunde auch das Chlor und Brom wirksam macht, wesshalb jenes das freie und gebundene Ozon zur chemischen Thätigkeit bestimmt, ohne dass hierbei das Wasser irgend welche Zersetzung zu erleiden hätte.

Da ich zu den wenigen Chemikern gehöre, die immer noch der Ansicht huldigen, dass das Chlor oxidirte Salzsäure sei und ozonisirten Sauerstoff enthalte, so finde ich es ganz regelrecht, dass ihre chemische Wirksamkeit an die gleiche Bedingung geknüpft sei, welche erfüllt sein muss, wenn auch andere Ozonide, wie z. B. das Bleisuperoxid, Uebermangansäure u. s. w., über deren Sauerstoffgehalt kein Zweifel waltet, oxidirende Wirkungen hervor-

bringen sollen, und mit den ältern Chemikern die Chlorwasserstoffsäure für Muriumsäurehydrat haltend, muss ich natürlich auch annehmen, dass die grosse Neigung von HO mit der trockenen Muriumsäure sich zu verbinden, die oxidirenden Wirkungen, welche das Chlor bei Anwesenheit des Wassers auf so viel oxidirbare Materien hervorbringt, wesentlich bedinge, insofern dadurch die Ueberführung des ozonisirten Sauerstoffes der oxidirten Salzsäure auf oxidirbare Materien erleichtert werden muss.

Wie schon erwähnt worden, vereiniget sich bei Gegenwart von Wasser das Guajakharz mit ozonisirtem Sauerstoff als solchem zu einer blauen in Weingeist löslichen Verbindung, während trockenes Ozon und Harz vollkommen gleichgültig zu einander sich verhalten. Wie das Ozon verhält sich nun auch das Chlor und Brom gegen das Guajak, welches nur dann gebläuet wird, wenn es entweder selbst oder das Chlor u. s. w. wasserhaltig ist. Auch in diesem Falle muss die heutige Theorie annehmen, dass das Wasser zersetzt werde und dessen Sauerstoff es sei, welcher mit dem Harze die blaue Verbindung eingehe, während man den Wasserstoff mit dem Chlor u. s. w. zusammen treten lässt.

Dass das Wasser eine der innigsten chemischen Verbindungen sei, welche wir kennen, wird von allen Chemikern angenommen und doch lässt die heutige Theorie dasselbe häufigst zersetzt werden. Es ist bekannt, dass Chlor und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und in der Dunkelheit gleichgültig sich gegen einander verhalten, unter der Mitwirkung des Lichtes aber in gewöhnlichen Sauerstoff und Salzsäure sich umsetzen, welcher Vorgang bekanntlich durch die Annahme erklärt wird, dass unter diesen Umständen das Wasser zerlegt werde. Um aber eine solche Zersetzung auch ohne die Mitwirkung des [Lic]htes bewerkstelligt werden zu lassen, nimmt man leicht

oxidirbare Materien zu Hülfe, welche auf den Sauerstoff des Wassers ebenso stark anziehend einwirken sollen, wie das Chlor auf den Wasserstoff dieser Verbindung. Denkt man sich HO zwischen Phosphor oder SO_2 und Chlor gestellt und werden unter diesen Umständen Phosphor- oder Schwefelsäure und Salzsäure gebildet, so kann man sich die Annahme noch gefallen lassen, dass hierbei eine Wasserzersetzung stattfinde in Betracht der grossen Oxirbarkeit des Phosphors u. s. w. Wie aber das Guajak die Stelle des letztern soll vertreten können, ist für mich wenigstens schwer zu begreifen, da die blaue Verbindung des Harzes mit ozonisirtem Sauerstoff, welche bei der Einwirkung des feuchten Chlores auf das Guajak entsteht, eine kaum innigere sein dürfte, als diejenige, welche die wasserhaltige Stärke mit dem Jod eingeht, wie sich daraus abnehmen lässt, dass der besagte Sauerstoff dem Harze leicht wieder entzogen und auf andere oxidirbare Materien übergetragen werden kann, z. B. auf SO_2.

Nimmt man aber auch an, durch die gleichzeitige Einwirkung des Chlors und Guajakes auf das Wasser werde diese Verbindung zersetzt und deren Sauerstoff frei, so fragt es sich, ob es wahrscheinlich sei, dass letzterer in demjenigen Zustande sich befinde, in welchem er durchaus sein muss, damit er mit dem Harze die blaue Verbindung eingehen kann. Nach meinen Erfahrungen ist es nur der ozonisirte Sauerstoff, welcher sich mit dem Harze zu vereinigen vermag und es müsste daher der aus dem Wasser stammende Sauerstoff in diesem Zustande sich befinden, weil das Guajak durch wasserhaltiges Chlor gebläuet wird.

Wenn die nach Aussen wirkende chemische Energie des an eine Materie gebundenen Sauerstoffes gelähmt erscheint, so ist es diejenige des im Wasser enthaltenen O, welche Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten oxidirbaren Substanzen in Berührung treten kann,

ohne auf dieselben die mindest oxidirende Wirkung hervorzubringen, wesshalb ich es für höchst unwahrscheinlich halten muss, dass der Sauerstoff, den man auf chemischem Wege aus HO frei werden lässt, im ozonisirten Zustande sich befinde und desshalb mit dem Guajak sich verbinden könne. Ganz anders das Verhalten einer Reihe oxidirter Materien, z. B. der Oxide der edlen Metalle, vieler Superoxide und einiger Metallsäuren, der Untersalpetersäure u. s. w., deren ganzer oder theilweiser Sauerstoffgehalt bereitwilligst mit dem Guajak zusammentritt, wie diess die Bläuung der geistigen Lösung dieses Harzes, welche durch die erwähnten Sauerstoffverbindungen verursacht wird, in so augenfälliger Weise zeigt. Auch ist das oxidirende Vermögen der gleichen Sauerstoffverbindungen gegenüber einer grossen Anzahl unorganischer und organischer Materien eine wohl bekannte Thatsache.

Wenn heutigen Tages sich kaum mehr in Abrede stellen lässt, dass sowohl der gebundene als freie Sauerstoff in verschiedenen Zuständen zu bestehen vermöge und die chemische Wirksamkeit desselben wesentlich von diesen Zuständen bedingt sei, so muss bei der Deutung der Oxidationsvorgänge auf diese Zustände Bedacht genommen werden und darf man nicht nur so von Sauerstoff überhaupt reden, und ihn, wenn er zur Erklärung einer Oxidationswirkung nothwendig ist, von irgend einer beliebigen sauerstoffhaltigen Verbindung beziehen.

Durch die Annahme der ältern Chemiker, dass das Chlor u. s. w. sauerstoffhaltige Materien seien und durch die weitere Annahme, dass ein Theil ihres Sauerstoffes in dem gleichen Zustande sich befinde, in welchem wir ihn theilweise in der Untersalpetersäure, den Superoxiden des Bleies, Mangans u. s. w. antreffen, lassen sich nach meinem Dafürhalten die durch jene für einfach gehaltene Körper verursachten Oxidationswirkungen ungezwungener

erklären, als durch die Davy'sche Hypothese, welche auf die Zuständlichkeit des Sauerstoffes keine Rücksicht nimmt und sich desshalb genöthiget sieht, die innigsten Sauerstoffverbindungen: Wasser, Kali u. s. w. zersetzt werden zu lassen, um über eine grosse Zahl von Oxidationsvorgängen Rechenschaft geben zu können.

GEOLOGIE.

Ueber die Pflanzenabdrücke in dem Uebergangsgebirge von Badenweiler, Grossherzogthum Baden.

Von Hrn. Rathshr. Peter Merian.

(Den 5. Juli 1865.)

Die älteste Vegetation, deren Ueberreste sich in den Gebirgsarten unserer Umgebungen erhalten haben, ist diejenige des sogenannten Uebergangsgebirges der Vogesen und des Schwarzwaldes. Es gehört dasselbe bekanntlich der untern Abtheilung der Steinkohlenformation an. Die Pflanzen aus den Vogesen sind in dem schönen Werke von *Köchlin* und *Schimper* (Terrain de Transition des Vosges. 1862) beschrieben und abgebildet worden. Ungeachtet die Formation am Eingange und im Verlaufe des St. Amariner Thals in vielen Steinbrüchen aufgeschlossen ist, so ist die Anzahl der aufgefundenen Pflanzenformen doch eine sehr mässige; die Vegetation der damaligen Zeit scheint folglich keine reiche gewesen zu sein. In dem gedachten Werke werden bloss 14 Pflanzenarten aufgezählt.

Das Uebergangsgebirge der Vogesen setzt auf das rechte Rheinufer nach dem südlichen Schwarzwalde hinüber, und

durchzieht das Gebirge von Westen nach Osten von Badenweiler bis Lenzkirch. Die Felsart hat mit derjenigen der Vogesen die grösste Uebereinstimmung, so dass man Handstücke von beiden Seiten des Rheins kaum von einander zu unterscheiden vermag. In unserer öffentlichen Sammlung besitzen wir von der Badischen Seite Pflanzenabdrücke nur von einem einzigen Fundorte, dem *Burgberge* bei Badenweiler. Die Gebirgsart ist daselbst ziemlich zerklüftet, durch keinen Steinbruch aufgeschlossen, zur Gewinnung schöner Exemplare daher nicht eben günstig. Es ist ein grünlicher, etwas bröcklicher Schiefer, in welchem ich nachstehende Arten zu bestimmen vermochte:

1. *Calamites Transitionis*, Gœppert, welcher, wie Schimper wohl richtig vermuthet, mit *Cal. radiatus*, Brongn. übereinstimmend ist.
2. *Cyclopteris Collombiana*, Schimp.
3. Wurzelfasern von *Stigmaria ficoides*, Brongn.
4. Eine Frucht, welche mit *Rhabdocarpus conchæformis* Gœpp. übereinstimmt, oder demselben wenigstens sehr nahe steht und in den Vogesen noch nicht aufgefunden ist.

Stämme grösserer Pflanzen, wie solche im St. Amariner Thal vorgekommen, sind am Burgberge nicht gefunden.

Wäre das Schwarzwälder Uebergangsgebirge besser aufgeschlossen, so würden sich wohl eine grössere Anzahl von Arten auffinden lassen. Früher sind verschiedene Versucharbeiten auf Anthrazit in dieser Formation betrieben worden, bei welchen Pflanzenabdrücke vorgekommen sind. Solcher erwähnt z. B. *Beyer* in seinen Beiträgen zur Bergbaukunde, Dresd. 1794, S. 60. Es ist mir jedoch nicht möglich gewesen, in Sammlungen etwas davon noch aufzufinden.

ANATOMIE.

Lymphgefässe der Retina.

Von Hrn. Prof. His.

(Sitzung vom 5. Juli 1865.)

In einem Vortrag im verflossenen Winter wurden die Lymphapparate vom Hirn und Rückenmark besprochen und damals bereits angedeutet, dass in der Retina ähnliche Einrichtungen sich finden mögen, wie im Gehirn, d. h. dass wohl auch in ihr perivaskuläre Kanäle vorhanden sind, die zum Lymphsystem gehören.

Abgesehen von der allgemeinen Uebereinstimmung, die sonst zwischen Retina und Gehirn in Bau und Entwickelung vorhanden ist, waren noch einige besondere Gründe vorhanden, die zu der genannten Annahme drängten; einmal nämlich kann man an senkrechten Durchschnitten erhärteter Netzhäute zuweilen einen Hof um die, vom Schnitt getroffenen Gefässe herum wahrnehmen, ganz ähnlich demjenigen um die Gehirngefässe; sodann aber erinnerte ich mich, schon vor längerer Zeit, vor nahezu zehn Jahren, bei einer meiner ersten Injectionen ein Bild von Kanälen in der Retina gesehen zu haben, das ich damals zwar nicht

verstand, dessen Natur als Lymphnetz mir aber später nach den Ergebnissen am Gehirn nicht mehr zweifelhaft sein konnte. — Ich habe nun in den letzten paar Monaten die Frage nach dem Lymphgefässgehalte der Netzhaut genauer verfolgt und will mir erlauben, die wesentlichen Resultate der Untersuchung mitzutheilen. Zunächst aber muss ich als Einleitung an Bekanntes anknüpfen und eine möglichst gedrängte Uebersicht des Retinabaues geben.

Die Retina lässt trotz ihrer Dünnheit eine Trennung in acht Schichten zu, die auf senkrechten Durchschnitten leicht durch ihr verschiedenes Aussehen von einander unterscheidbar sind. Von Aussen nach Innen gezählt folgen sich nämlich:

die Stäbchen- und Zapfenschicht,
die äussere Körnerschicht,
die Zwischenkörnerschicht,
die innere Körnerschicht,
die moleculäre oder granuläre Schicht,
die Schicht der Nervenzellen,
die Schicht der Nervenfasern und endlich
die Membrana limitans.

Die Stäbchenschicht besteht aus kleinen, pallisadenförmig neben einander gestellten Prismen, zwischen welchen in gewissen Abständen kleine, flaschenförmig gestaltete Gebilde, die sogenannten Zapfen, eingeschoben sind. Aeussere und innere Körnerschicht zeigen in ihrem Habitus viel Aehnliches, sie zeichnen sich beide durch den Gehalt von kleinen, rundlichen, kernhaltigen Körpern aus. Die Zwischenkörnerschicht und die moleculäre Schicht zeigen ein feinkörniges, leicht radiär gestreiftes Ansehen; in der Nervenzellen- und Nervenfaserschicht erkennt man die Gebilde, denen die beiden Schichten ihren Namen verdanken, und die Membrana limitans endlich erscheint als eine zwar dünne, aber derbe elastische Membran.

Die histologische Deutung der einzelnen Theile hat mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen, und wenn auch durch die ausgezeichneten Arbeiten von H. Müller, Kölliker, Max Schultze u. A. Vieles in dieser Hinsicht geleistet worden ist, so bleiben doch immer noch mancherlei Zweifel zu lösen und manche Unklarheiten zu beseitigen. Als die beiden histologischen Bestandtheile der verschiedenen Schichten haben wir die indifferente Gerüstsubstanz und die eigentlich nervösen Bestandtheile zu unterscheiden. Nach verschiedenen neueren Arbeiten stellt sich das Verhältniss etwa folgendermaassen: das Gerüst wird zunächst gebildet durch stärkere, von H. Müller entdeckte, radiär geordnete Stützfasern, die besonders in den innersten Lagen mächtig erscheinen, und unmittelbar unter der Limitans sich verbreitern und zu einer zusammenhängenden gefensterten Haut verschmelzen; feine Fortsetzungen derselben reichen bis unter die Stäbchenschicht und verschmelzen hier gleichfalls zu einer dünnen durchbrochenen Haut, die man als M. limitans externa bezeichnet hat. In den verschiedenen Schichten, vor allem aber in der moleculären Schicht und in der Zwischenkörnerschicht hängen die Radiärfasern mit einer feinkörnigen Masse zusammen, die nach den Untersuchungen von Max Schultze nichts anderes zu sein scheint, als ein sehr feines Netzwerk verzweigter Fäden (Zellausläufer?). In der innern Körnerschicht stehen ausserdem die Stützfasern mit polygonalen kernhaltigen Körpern in Verbindung, denen die Bedeutung von Bindegewebskörpern zugeschrieben wird.

In das eben geschilderte Gerüste sind nun die nervösen Bestandtheile eingebettet, die Nervenfasern und Nervenzellen, sowie deren Verbindungsglieder mit den Stäbchen und Zapfen. Die Nervenfasern breiten sich von der Eintrittsstelle des N. opticus aus strahlig nach allen Seiten hin aus, besonders reichlich treten sie nach aussen gegen

die Gegend des directen Sehens. Ihre Schichte wird zunehmend dünner gegen die Peripherie hin, ein Verhältniss, das sich leicht aus dem Verhalten der Fasern zur übrigen Netzhaut erklärt. Dieselben treten nämlich, soweit wir wissen, sämmtlich mit den nach aussen von ihnen liegenden Nervenzellen in Verbindung; von diesen kann man feine Ausläufer verfolgen, die durch die moleculäre Schicht in die innere Körnerlage eintreten und hier mit einem Theil der Körner sich verbinden; als weitere Fortsetzung gehen von diesen feinen Fäden mit dem Charakter von Nervenfasern in die äusserste Körnerlage, verbinden sich mit den äussern Körnern und durch deren Vermittlung mit den Stäbchen und Zapfen. Der Lichteindruck findet zuerst am Stäbchen oder Zapfen statt, von da wird er durch die Verbindungsglieder zu den Nervenzellen und Nervenfasern und durch diese zum Gehirn fortgeleitet.

Was nun die Blutgefässe der Retina betrifft, so ist ihr gröberes Verhalten bekannt genug, um so besser, als die Augenärzte mittelst des Augenspiegels selbst am lebenden Menschen Gelegenheit haben, dasselbe zu beobachten. Die die Retina versorgende Arterie nämlich, die A. centralis retinæ und die das Blut zurückführende Vene verlaufen beide schon vom Grund der Augenhöhle an inmitten des Sehnervenstammes und treten, nachdem sie ihn reichlich mit Zweigen versorgt, mit den Nervenfasern in die Retina ein. Beide Gefässe zerfallen gleich bei ihrem Eintritte in eine Anzahl von (4—5) Hauptstämmen, die nach innen und aussen sich wendend, im Allgemeinen je Arterie und Vene zusammen verlaufen und nun gegen die Peripherie hin in zunehmend feinere Zweige sich auflösen. Die gesammte gröbere Verzweigung liegt in der Faserschicht der Retina, die gröbern Stämme treiben sich sogar wallartig gegen die Glaskörperfläche vor; indess beschränken sich die Gefässe nicht auf diese Schicht, sondern, wie H. Müller ganz

richtig angegeben hat, so dringen Capillargefässe bis zur äussern Gränze der innern Körnerschicht vor, niemals aber gehen sie über diese hinaus in die äussere Körner- oder gar in die Stäbchenschicht hinein. Das genauere Verhalten der Gefässe zu den Schichten lässt sich am besten an senkrechten Schnitten injicirter Netzhäute verfolgen, an welchen man den rechtwinkligen Abgang der in die äussere Schicht vordringenden Stämmchen, sowie die flache Anordnung der Capillarmaschen in der Nervenzellenschicht und an den beiden Gränzen der innern Körnerschicht sehr gut übersieht.

Weit schwieriger als die Verfolgung der Blutgefässe ist die Entscheidung der Frage, ob die Netzhaut auch Lymphgefässe enthält? A priori kann man zwar geneigt sein, die Frage zu bejahen, insofern als man Grund hat, allen blutgefässhaltenden Theilen auch Lymphgefässe zuzuschreiben, aber wie soll man in einer so feinen Membran jene Gefässe sichtbar machen? An den gewöhnlichen Weg, durch Einstich die vermutheten Kanäle zu füllen, darf man nicht denken, denn auch die feinsten Kanülen dringen fast eben so rasch durch die Membran hindurch, als man sie einsticht, und die nachgespritzte Masse dient bloss dazu, die Haut blasig von der Unterlage abzuheben. Zum Glück jedoch hat die Natur uns noch einen Weg offen gelassen, auf welchem wir gefärbte Massen in die Lymphgefässe der Netzhaut eintreiben können; es ist dies der Weg durch die Blutgefässe. Treibt man Massen unter einem grössern Druck in die Blutgefässe des Auges ein, so gelingt es in einzelnen Fällen, die Gefässe der Retina zum bersten zu bringen, und nun füllt sich ein äusserst elegantes Röhrensystem, das auf den ersten Blick vom System der Blutgefässe unterscheidbar ist. Die einzelnen Röhren nämlich, welche es System bilden, sind viel weiter als die Blutgefässe, e Maschen der feineren Kanäle sind ausnehmend dicht,

und da, wo sie gehörig erfüllt sind, bilden sie eine Lage mit nur sehr kleinen Maschenräumen, dabei sind die sämmtlichen Trennungs- und Vereinigungswinkel mehr gerundet, als die der Blutgefässe, wodurch jenes System gegenüber dem letztern mehr etwas massiges erhält.

Die fraglichen Kanäle liegen theils in der äussern Körnerschicht, in der ja auch die Blutcapillen ihre reichste Entwickelung finden, theils aber verlaufen sie in den innern Retinaschichten, gelangen in ihnen zur Eintrittsstelle des N. opticus und senden in diesen ihre Sammelstämme. Eine Stelle, an welcher übrigens die Lymphkanäle so weit sind, dass sie fast ohne jegliche Präparation wahrgenommen werden, ist der vorderste Rand der Retina, dicht an der Ora serrata.

Das eben geschilderte Kanalsystem verhält sich nun zu dem System der Blutgefässe genau so, wie das der Hirnlymphgefässe zu den Hirnblutgefässen, d. h. es umgiebt allenthalben jenes in Form von Mantelröhren, und hieraus erklärt sich auch die Möglichkeit, auf dem Weg der Gefässsprengung jenes System zu füllen. Für die feineren Gefässe lässt sich dies in der Regel an gewöhnlichen Injectionspräparaten leicht erkennen, man sieht oft genug den feinen Capillenfaden inmitten eines breitern Kanals verlaufen. Ich habe auch versucht die Sache dadurch augenfällig zu machen, dass ich erst eine blaue Masse in die Blutgefässe bei mässigem Druck eintrieb und nachher eine rothe Masse kräftig nachspritzte. Dabei gelingt es an einzelnen Stellen die blaue Masse durch Zerreissung der Gefässe in die äusseren Räume zu treiben, während die rothe im Blutgefässrohr bleibt, und man hat dann das Bild eines blauen Mantels um einen mittlern rothen Faden.

Was nun die grössern Gefässe der Retina betrifft, so sind dieselben nachweislich von perivaskulären Röhren allenthalben umgeben; es gelingt schon an nicht injicirten

oder unvollständig injicirten Netzhäuten dies zu demonstriren, am evidentesten aber an Silberpräparaten (durch Eintauchen in schwache Lösung erhalten). An solchen Silberpräparaten überzeugt man sich auch leicht vom Vorhandensein eines äussern Epithels. Für die Arterien ist mir bis jetzt das Vorhandensein vollständiger perivasculärer Kanäle zweifelhaft. Die Arterien sind nämlich je von einer sehr dicken bindegewebigen Adventitia umhüllt, und es scheint nun, dass die Lymphwege, statt das Gefäss vollständig zu umgeben, nur streifenweise dasselbe begleiten.

Die Abflusskanäle für die perivasculären Röhren der Retina sind mir noch nicht so bekannt als wünschenswerth. An der sog. Lamina cribrosa müssen sie jedenfalls sehr eng sein, denn Flachschnitte durch den Opticus an der angegebenen Stelle zeigen ein äusserst dichtes Gewebe; dagegen zeigt der äussere Theil des N. opticus wieder ein reiches Netz von Lymphgefässen, die indess hier nicht mehr perivasculär verlaufen, sondern mehr oder weniger unabhängig von den Blutgefässen; besonders reichlich sind sie in der innern Opticusscheide, in der sie auch leicht injicirt werden können. Für jetzt glaube ich diese im Opticus befindlichen Lymphkanäle als die Abzugswege der Retinalymphe ansehen zu müssen.

PHYSIK.

Die Kontrastfarben im Nachbilde.

Von Dr. Fr. Burckhardt.

Wenn auf die Netzhaut Lichtstrahlen einer bestimmten Art, z. B. rothe, einige Zeit einwirken, so wird sie für diese Farbe mehr oder weniger unempfindlich in Folge der Ermüdung durch den Lichtreiz; fällt nachher anderes, z. B. weisses Licht in das Auge, so empfindet die Netzhaut nur diejenigen Lichtstrahlen, durch welche sie vorher nicht gereizt worden ist. Die gemeinsame Einwirkung sämmtlicher nicht rothen Strahlen des weissen Lichtes bringt die Empfindung von Grün hervor. Wird nur eine grössere oder kleinere Fläche der Netzhaut von dem farbigen Lichte gereizt, so ermüdet nur diese Fläche, während die übrige Fläche der Netzhaut ihre volle Empfänglichkeit für den betreffenden Lichtreiz behält. Wird nach der Einwirkung des Reizes das Auge nach einer weissen Fläche gerichtet oder auch geschlossen und vor allem einfallenden Lichte geschützt, so sieht die betreffende Fläche der Retina dieselbe Figur in komplementärer Färbung. Dieses Bild heisst das *Nachbild*.

Richtet sich das Auge, in welchem ein Theil der Netzhaut von rothem Lichte gereizt worden, nach einer violetten Fläche, so erscheint ein blaues Nachbild auf violettem Grunde; weil die gereizte Netzhautfläche für die rothen Strahlen unempfindlich geworden, so empfindet sie nur noch die blauen des violetten Grundes; der übrige Theil der Netzhaut aber, welcher vorher nicht durch rothes Licht gereizt worden, hat seine volle Empfänglichkeit für die violetten Strahlen behalten; daher befindet sich das blaue Nachbild auf violettem Grunde.

Es leuchtet hienach ein, dass die vorhergehende Reizung der Netzhaut durch eine Farbe auf die nachfolgende Empfänglichkeit für die Reizung durch eine andere Farbe von Einfluss sein muss, und da gerade die Empfänglichkeit für die beiden Reizen gemeinsamen Komponenten vermindert wird, so muss der Unterschied zwischen beiden Farben grösser werden. Alle Erscheinungen des *nachfolgenden Kontrastes* lassen sich wohl auf dieses Prinzip zurückführen.

Wenn nun aber zwei neben einander liegende Flächen der Netzhaut von verschiedenem Lichte gereizt werden bei vollkommen stille stehendem Augapfel, so üben die beiden Farben auf einander eine Einwirkung aus, welche der oben beschriebenen der Richtung nach, wenigstens in weitaus den meisten Fällen, entsprechend, dem Grade nach aber von ihr verschieden ist. Ob dieser Erscheinung eine Veränderung der Empfänglichkeit jeder Netzhautstelle durch den Reiz, welcher auf die benachbarte Stelle einwirkt, zu Grunde liegt, wie alle frühern Forscher angenommen haben, oder ob die veränderte Wahrnehmung die Folge einer unrichtigen Beurtheilung der beiden Farben ist, wie in neuester Zeit *Helmholtz* mit aller ihm eigenen Klarheit wahrscheinlich zu machen gesucht hat, ist zur Stunde noch eine offene Frage, welche dazu auffordert, diese Erscheinung sorg-

fältig und allseitig zu beobachten. Die Einwirkung einer Farbenfläche auf die benachbarte bei vollkommen ruhendem Auge bezeichnet man mit dem Namen *gleichzeitiger Kontrast*.

Alle folgenden Versuche gehören dieser Kategorie an.

Ich beschränke mich vor der Hand auf die Aufzählung der zum grössern Theil neuen Versuche. Sie beziehen sich alle auf den *gleichzeitigen Kontrast im Nachbilde*, d. h. es wird untersucht, nicht welcher Kontrast im direct gesehenen Bilde auftritt, sondern welche Einwirkung sich im Nachbilde geltend macht.

Die Beobachtungen mit Hilfe des Nachbildes haben vor direkten Beobachtungen den gemeinsamen Vorzug, dass sich ein scharfes, gegen die Umgebung deutlich abgegrenztes Nachbild nur dann vollkommen entwickelt, wenn sich während der Fixierung der Farbenfläche das Auge vollkommen ruhig verhalten hat. Jede Beobachtung, bei welcher das Nachbild nicht scharf begrenzt ist, muss verworfen werden. Nun steht aber diesem Vorzug ein wesentlicher Nachtheil entgegen, welcher in der Ermüdung des Auges nach wiederholten Versuchen besteht. Diesem wird dadurch am einfachsten begegnet, dass man die Beobachtungen der Zeit nach nicht zu sehr häuft, sondern möglichst vertheilt.

Es sind mir aus diesem Gebiete nur zwei beiläufig angeführte Beobachtungen bekannt, welche, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht weiter verfolgt worden sind.

Die erste rührt von *Fechner* her:

Schaut man einen subjektiven und objektiven farbigen Schatten, welche sich neben einander auf einer weissen Tafel befinden und zum Gleichgewicht gebracht sind, anhaltend an, bis sie dem Auge gewissermassen mit einem Schleier überzogen erscheinen, und verrückt man dann das Auge, so dass es auf die gemeinschaftliche Umgebung fällt, so gibt jeder Schatten ein Nachbild von der reziproken

Farbe. Das Farbenglas muss nicht zu dunkel sein, damit der Versuch gelinge. Hat man die komplementären Schatten durch zwei komplementär gefärbte Gläser erzeugt, so kann man dasselbe Phänomen damit erhalten. Der hier angeführte Versuch ist insofern interessant, als er zeigt, dass die subjektive Farbe nicht minder als die objektive fähig ist, ein komplementäres Nachbild zu geben.

Da in diesem Versuche die Farben nicht sehr intensiv sein können, so bedarf es wohl schon besonders empfindlicher Augen, um überhaupt ein deutliches Nachbild zu erhalten. Die Methode möchte sich daher wohl nicht besonders eignen, um Aufschlüsse über die Farbenbeziehungen im Nachbilde zu erhalten.

Eine zweite Beobachtung finde ich bei *Helmholtz*:

Hat man ein weisses Papierschnitzelchen auf rothem Grunde fixiert, und wirft dann das Nachbild auf Weiss, so ist das Nachbild des rothen Grundes blaugrün, das des kleinen weissen Feldes roth, durch Kontrast zu jenem Grün.

Diese Beobachtung enthält den einfachsten Fall der im Folgenden vorkommenden Beobachtungen und kann somit als Ausgangspunkt angesehen werden. Ich werde mich der nun gewöhnlichen Bezeichnungsweise möglichst anschliessen, ohne dass in dieser eine theoretische Ansicht soll eingeschlossen sein, da ich nicht für zweckmässig halte, wenn jeder Beobachter für dieselben Dinge seine eigenen Bezeichnungsweisen einführt, selbst wenn ihm diese oder jene passender erscheinen sollte. Nur eine kleine Abweichung sei gestattet.

Die Farbe, deren Einwirkung auf eine benachbarte Stelle des Gesichtsfeldes untersucht wird, heisse die *induzierende*; die Farbe, welche durch deren Einwirkung hervorgebracht wird, heisse die *induzierte*. Die Fläche, deren Farbenveränderung untersucht wird, die *(erst) reagierende;* die Farbe, welche die reagierende durch die Einwirkung

der induzierenden annimmt, heisse die *erst resultierende;* die Fläche, auf welche das Nachbild geworfen wird, heisse der *Grund (zweit reagierende)*, die Farbe, welche das Nachbild durch Projektion auf den Grund annimmt, die *zweit resultierende.* Ist über den Grund nichts Besonderes bemerkt, so ist er farblos.

Als induzierende Fläche dient mir zunächst ein farbiges Quadrat von etwa 3 Zoll Seite; auf der Mitte bringe ich ein kleines weisses Quadrat an von 0,5 Zoll Seite. Behufs genauer Fixierung ist die Mitte mit einem Nadelstiche versehen. Dieser wird einige Sekunden, je nach der induzierenden Fläche bald länger, bald weniger lang, genau fixiert, dann wird zwischen Quadrat und Auge eine weisse Fläche eingeschoben. Bei dieser Anordnung ist die Kontrastfarbe im direkt gesehenen Bilde in allen Fällen nur unbedeutend, in den meisten kaum wahrnehmbar, im Nachbilde aber tritt dieselbe sehr schön und deutlich auf, was auch für eine induzierende Fläche mag gewählt worden sein, und zwar ist *die im Nachbilde resultierende Farbe des reagierenden Feldes immer gleich der Farbe der ursprünglich induzierenden Fläche.*

Wählt man z. B. ein gelbes Quadrat, so besteht das Nachbild aus einem blauen, welches ein kleines gelbes Quadrat einschliesst. Die Farben des Nachbildes schwächen sich nach und nach. Es ist mir bei mehreren Versuchen aufgefallen, dass das kleine Quadrat seine resultierende Farbe noch zeigte, nachdem die Farbe des grössern Quadrats schon erloschen schien.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn das kleinere Quadrat grau oder schwarz ist, nur mit dem Unterschiede, dass das Nachbild des weissen Quadrates dunkel auf hellem Grunde, das des schwarzen aber hell auf dunkelm Grunde erscheint.

Man weiss, dass der Kontrast auf einer weissen oder

schwarzen Fläche aufhört oder wenigstens in allen Fällen, namhaft geschwächt wird, wenn die induzierende und die reagierende Fläche deutlich etwa durch einen dunkeln oder hellen Strich von einander getrennt sind. Aber selbst noch unter diesen Umständen zeigt sie sich im Nachbilde, allerdings ebenfalls geschwächt.

Ebenso wird die Kontrasterscheinung im direkten Bilde aufgehoben oder bedeutend vermindert, wenn die induzierende Fläche die reagierende nicht vollkommen umgibt. Im Nachbilde aber erscheint der Kontrast noch deutlich, wenn man z. B. einen grauen Streifen zwischen zwei grüne legt und fixiert. Das Nachbild besteht aus drei Streifen, welche roth, grün, roth gefärbt sind.

Endlich tritt der Kontrast vollkommen zurück, wenn das Auge induzierende und reagierende Fläche deutlich körperlich unterscheidet, also namentlich in verschiedene Entfernungen verlegt. Wird ein grauer Würfel auf eine farbige Fläche gestellt, so wird er keine Kontrastfarbe zeigen. Um ihn im Nachbilde zu beobachten, stelle ich den Würfel auf eine Ecke, damit er sich durch die verschiedene Schattierung recht deutlich vom Grunde abhebe. Das Nachbild des Würfels ist deutlich mit der induzierenden Farbe gefärbt.

Zwei induzierende Farben bringen auf dasselbe reagierende Weiss, Grau oder Schwarz verschiedene Wirkung hervor, je nach der Anordnung der betreffenden Flächen.

Legt man zwei Farbenquadrate dicht neben einander und quer über die Trennungslinie einen weissen Streifen, z. B. doppelt so lang als breit, und fixiert den Mittelpunkt desselben genau, so erscheint in der Regel der weisse Streifen weiss und die induzierte Farbe wird nicht wahrgenommen; ist selbst im Anfang eine leichte Färbung zu erkennen, so schwindet sie gewöhnlich mit dauernder Fixation; im Nachbilde aber erscheint der Streifen nach den beiden

Seiten hin deutlich in zwei verschiedenen Farben, nämlich den beiden induzierenden, am deutlichsten dann, wenn man den Streifen nach der Trennungslinie der induzierenden Flächen durch einen dünnen Strich in zwei gleiche Flächen getheilt hat.

Wählt man z. B. als induzierende Farben Orange und Grün, so erscheint das Nachbild in folgender Anordnung: Neben einander sind ein blaues und ein rothes Quadrat, nach der Seite des blauen ist der Streifen gelb, nach der Seite des rothen aber grün gefärbt. Sollte beim direkten Versuch schon eine Spur von Kontrast wahrnehmbar gewesen sein, so ist er ungleich kräftiger, zwingender im Nachbilde.

Haben wir in diesem Versuche die Kontrastwirkung auf die beiden Theile des Streifens vertheilt, so können wir auch durch eine andere Anordnung die beiden Wirkungen vereinigen, so dass die resultierende Farbe die Folge zweier Induktionen ist.

Man legt dicht neben einander drei Streifen in folgender Ordnung:

Blau, Grau, Roth;

im direkten Versuche wird man hiebei kaum eine Induktion auf Grau wahrnehmen, im Nachbilde aber färbt sich der mittlere Streifen violett, die beiden äussern sind natürlich gelb und grün.

Ist in diesem Versuche der graue Streifen nur je auf einer Seite von der induzierenden Farbe berührt, so wird das reagierende Feld im folgenden je auf zwei Seiten vom induzierenden berührt und die Wirkung verstärkt.

Ein Quadrat sei durch die Diagonalen in vier rechtwinklige Dreiecke getheilt, auf die Mitte legt man ein kleineres ungetheiltes Quadrat, so besteht die ganze Fläche aus einem kleinen Quadrate und vier dasselbe einschliessenden Trapezen. Sind nun je zwei einander gegenüberstehende

Trapeze von Einer Farbe, die beiden andern aber von einer andern, und das mittlere kleine Quadrat z. B. grau, so wirken zwei Induktionen ein; im direkten Versuche wird kaum ein Beobachter eine Kontrastfarbe erkennen, im Nachbilde aber tritt sie auf, und zwar *gleichmässig über die ganze reagierende Fläche*. Sie besteht jedesmal aus den beiden Komponenten, welche im zweit vorhergehenden Versuche getrennt erhalten worden sind.

Die beiden induzierenden Farben seien roth und blau, das kleine Quadrat grau; das Nachbild besteht aus zwei grünen und zwei gelben Trapezen, welche ein violettes Quadrat einschliessen. Jedes Trapezpaar für sich allein würde eine verschiedene Farbe induziert haben, das erste roth, das zweite blau, wie der Versuch ebenfalls herausstellt; beide kombinieren sich zu violett. Oder:

Direktes Bild.	*Nachbild.*
Gelb.	Blauroth.
Roth, Grau, Roth.	Grün, Orange, Grün.
Gelb.	Blauroth.

Das induzierende Gelb induziert	Blauroth,
Das induzierende Roth induziert	Grün,
Summe der Induktionen	Blau.
Nachbild	Orange.

Sind die Trapeze blau und gelb, so erscheint mir die Resultante grau; die Mischung der beiden Farben mittelst der Farbenscheibe geben ein schmutziges von Grau nicht weit entferntes Gelb. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn Roth und Grün die induzierenden Farben sind.

In diesen Versuchen ist die Kontrastwirkung deutlich, doch nur bei kleinem reagierendem Felde, ist das Feld grösser, so wird sie zweifelhafter. Ich habe versucht, auch bei dieser Lage der induzierenden Farben durch Theilung des reagierenden Feldes die induzierte Farbe zu theilen.

Das graue Quadrat wurde nämlich mit seinen beiden Diagonalen durchschnitten, und also in vier gleichschenklige rechtwinklige Dreiecke zerlegt, von denen jedes einer induzierenden Fläche anlag, von der andern reagierenden Fläche aber getrennt war. Trotz dieser Theilung erscheint das ganze reagierende Feld im Nachbilde als ein Quadrat von derselben Farbe, wie wenn keine Theilung vorgenommen worden wäre, nur ist es durch zwei weisse Diagonalen in vier Dreiecke zerlegt.

Um die Theilung des reagierenden Feldes noch auffallender zu machen, wurden zwei einander gegenüberstehende Dreiecke schwarz überzogen, während die beiden andern grau blieben. Richte ich nun das innere Quadrat so, dass die beiden dunkeln Dreiecke an die beiden hellern, z. B. rothen Trapeze stossen, so erscheinen im Nachbilde nur die beiden den hellern Dreiecken entsprechenden dunkeln deutlich gefärbt, die den dunkeln entsprechenden hellen Dreiecke aber erscheinen ganz oder nahe ungefärbt. Richte ich aber das innere Quadrat so, dass die beiden dunkeln Dreiecke an die beiden dunklern, z. B. blauen, Trapeze stossen, so erscheinen mir auch die beiden hellern Dreiecke des Nachbildes gefärbt, immer in der aus beiden Induktionen zusammengesetzten Resultierenden.

Ich kann und will indessen den beiden letzten Beobachtungen noch keinen hohen Grad von Sicherheit zuschreiben.

Wenden wir uns nun zu den Erscheinungen, welche sich zeigen, wenn nicht ein farbloses, weisses, graues oder schwarzes reagierendes Feld, sondern ein gefärbtes angewendet wird.

In einem farbigen Quadrate befindet sich ein kleines anders gefärbtes, und wird in gleicher Weise, wie oben das weisse, fixiert und dann in Bezug auf das Nachbild untersucht. Man kann nun allgemein aufstellen, dass das

Nachbild besteht *aus dem zum induzierenden Felde komplementär gefärbten grössern Quadrate und einem kleinern Quadrate, dessen Farbe resultiert aus der Mischung der zu reagierenden komplementären und der induzierenden Farbe.*

Ist z. B. die induzierende Farbe roth, die reagierende aber rothgelb, so besteht das Nachbild aus einem grünen grossen und einem violetten kleinen Quadrate. Das Nachbild von roth ist grün, das von rothgelb aber blau, die induzierte Farbe roth und also die resultierende violett. Ich habe bei keiner Farbenzusammenstellung eine Ausnahme gefunden. Auch bei dieser Anordnung habe ich auf dem reagierenden Felde im direkten Versuche keine bedeutende Kontrasterscheinung wahrnehmen können.

Wenn man alle die Anordnungen wiederholt, welche geeignet sind, im direkten Versuche die Kontrastwirkung aufzuheben oder zu schwächen, so beobachtet man immer noch im Nachbilde deutliche Kontrastwirkungen. Ich zähle diese Versuche nicht mehr auf.

Ganz entsprechend verhält sich das Resultat, wenn über die Trennungslinie zweier Farbenquadrate ein Querstreifen einer andern Farbe gelegt wird. Ich führe als Beispiel folgende Zusammenstellung an:

Die beiden induzierenden Flächen seien blau und rothorange, der Querstreifen gelb; das Nachbild erscheint gelb und blau mit blau und violettem Querstreifen. Das Nachbild der induzierenden Flächen bedarf keiner Erklärung; das Nachbild des reagierenden Streifens ist blau (vielleicht etwas violett); auf der einen Seite wird blau, auf der andern roth induziert, daher sind seine beiden Theile blau und violett. Ein feiner Strich längs der Trennungslinie der beiden induzierenden Flächen theilt im Nachbilde die beiden Theile des Streifens deutlich ab.

Während verschiedene Beobachter schon im direkten Versuche eine deutliche Kontrastwirkung wahrnehmen, habe

ich immer oder beinahe immer bei sorgfältig angestelltem Versuche den Querstreifen einfarbig gesehen; jedenfalls schien sich die Kontrastwirkung mit der Dauer scharfer Fixation auch dann zu mindern, wenn anfangs eine solche eintrat. *Unverkennbar ist aber die Kontrastwirkung im Nachbilde bedeutend stärker als im direkten Versuche.*

Ich will nun einen Versuch beschreiben, welcher mir schlagender noch als die bisherigen das letztgenannte Faktum beweist.

Ich bemalte eine Fläche intensiv karminroth und trug ausserdem auf einem weissen Papier verschiedene Töne derselben Farbe auf von dem schwächsten, kaum wahrnehmbaren, bis zur Tiefe der farbigen Fläche selbst; aus jedem schnitt ich ein kleines Quadrat und gieng bei dieser Anordnung von folgenden Annahmen aus:

Ein hellrothes Quadrat gibt, wenn es für sich allein auf weissem Grunde betrachtet wird, ein grünes Nachbild, mit einer leicht rothen Kontrastfarbe auf der nächsten Umgebung; eine dunkelrothe Fläche induziert auf irgend einer, sie unterbrechenden reagierenden Fläche eine rothe Färbung; ist nun die unterbrechende Fläche selbst roth gefärbt, so mischt sich die grüne Farbe des Nachbildes mit der rothen induzierten und es resultiert grau, vorausgesetzt, dass die relativen Intensitäten die richtigen sind. Es ist wahrscheinlich, dass der Farbenton der reagierenden Fläche nicht gerade leicht wird zu treffen sein.

Nun legte ich ein mattrothes Quadrat auf die induzierende Fläche. Das Nachbild erschien nicht viel anders, als wenn ein weisses oder ein hellgraues Quadrat angewandt worden wäre. Darauf nahm ich immer intensiver gefärbte kleine Quadrate; allein ich konnte keine Nüance finden, welche nicht immer noch etwas Gelb im Nachbilde gezeigt hätte. Eine genauere Vergleichung der verschiedenen Far-

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

verständigen Daltonisten aufmerksam gemacht und durch meine jetzigen Versuche an jene Beobachtung erinnert worden. Derselbe erklärte mir nämlich, dass die blassen Karmintöne an der ablaufenden Fläche einer Farbenschale ihm in ähnlicher Weise verschieden vorkommen von der intensiven Farbe der Mitte, als wenn neben einander blau und gelb lägen.

Vier Quadrate, von welchen zwei gleich gefärbt, zwei aber verschieden gefärbt sind, werden folgendermassen neben einander gelegt:

Grün, Gelb,
Gelb, Orange,

und zwar so, dass sich die Quadrate möglichst vollständig berühren; auf jedes der beiden gelben Quadrate wirken vollständig die gleichen Induktionen ein; es ist daher weder im direkten Versuche noch im Nachbilde von einer verschiedenen Färbung der gelben Quadrate etwas wahrnehmbar; die beiden gelben Quadrate sind blau. Wenn man aber die obern und untern Quadrate durch einen schwarzen oder weissen Streifen trennt, so sind die Induktionen auf die gelben Flächen verschieden. Ist nun auch im direkten Versuche nicht viel von einer Modifikation der Farbe zu erkennen, so erscheint sie doch deutlich im Nachbilde; die Wirkung des grünen Quadrates auf das darunter liegende gelbe wird geschwächt und ebenso die des orangenen Quadrates auf das darüber liegende gelbe, während die Wirkung je der daneben liegenden ungeschwächt bleibt; das neben Orange liegende Gelb gibt ein violettes, das andre ein blaues Nachbild.

Es ist bekannt, dass die Erregungen der einen Netzhaut in vielen Fällen für die der andern Netzhaut eintreten können und gleiche Empfindungen und Wahrnehmungen veranlassen, als ob beide Erregungen auf eine und dieselbe Netzhaut eingewirkt hätten. Ob nun die induzierende Farbe

im einen Auge eine Wirkung auf die reagierende im andern hervorbringt, habe ich mit Hilfe des Stereoskopes untersucht.

Ich reihe an einander

für das linke Auge:	*für das rechte Auge:*
Gelb Weiss, Weiss Gelb;	Weiss Blau, Orange Weiss,

trenne die beiden weissen Streifen des linken Auges und Blau und Orange des rechten Auges durch einen schwarzen Strich und bezeichne die Mitte desselben deutlich. Die beiden mittleren schwarzen Striche sind in einer solchen Entfernung, dass sie sich in einem gewöhnlichen Stereoskope beim ersten Blicke decken. Damit die Deckung des ganzen Bildes eine möglichst sichere und dauernde sei, sind je die vier Streifen für jedes Auge mit einem schwarzen Rande umgeben. Nun kombiniere ich die beiden Bilder und erhalte neben einander

Gelb Blau, Orange Gelb,

ohne namhafte Kontrastwirkung; Blau und Orange sind deutlich abgetrennt. Ich bemerke, dass das Fixieren nicht in jedem Versuche gelingt, so dass der Versuch wiederholt werden muss. Der Versuch kann als gelungen angesehen werden, wenn das Nachbild recht scharf ist, die farbigen Flächen getrennt und umgeben sind von einem scharfen weissen Striche. Ebenso muss ich anführen, dass im direkten Versuche keine gleichmässig gefärbte Fläche entsteht wegen des andauernden, nicht zu vermeidenden Wettstreites beider Augen. Trotz diesem Wettstreite bleibt beim gelungenen Versuche die Wirkung nicht aus. Man erhält neben einander

Blau Gelb, Blaugrün Violett.

In diesem Versuche sind die beiden induzierenden Flächen im einen Auge, die beiden reagierenden im andern;

durch Verschränkung kann man je eine induzierende und je eine reagierende in ein Auge bringen, doch so, dass der induzierenden Farbe des rechten Auges die reagierende des linken und umgekehrt entspricht. Die Farben werden folgendermassen angeordnet:

für das linke Auge:	*für das rechte Auge:*
Gelb Weiss, Orange Weiss;	Weiss Blau, Weiss Gelb,

wobei wiederum die Mitten durch einen schwarzen Strich getrennt und die Felder von einem schwarzen Striche umgeben sind. Auch hier ist die Wirkung dieselbe, wie wenn die Farben zugleich auf verschiedene Stellen Eines Auges gewirkt hätten.

Störend ist bei diesen Versuchen der Wettstreit beider Sehfelder; etwas vermeiden kann man ihn, wenn man statt Weiss Grau anwendet; allein aufgehoben wird er nicht. Indessen bietet auch noch diese Störung einiges Interesse, indem bisweilen eine Farbe nur die kürzeste Zeit wahrgenommen wird und dennoch ein Nachbild hervorruft. Alle Nachbilder in diesen Versuchen sind desshalb relativ schwach, weil sich jeder Farbeneindruck eines Auges mit dem Grau oder Weiss des andern vermischt. Auch sind die induzierten Farben nur der Art und nicht der Stärke nach den in andern Versuchen erhaltenen entsprechend.

Haben wir bisher die Wirkung je einer induzierenden Farbe auf eine reagierende untersucht, so haben wir nun die Wirkung zweier induzierenden Farben auf eine reagierende zu untersuchen. Als zweckmässigste Anordnung empfiehlt sich das in vier Trapeze und ein kleines Quadrat eingetheilte Quadrat. Wenn bei den obigen Versuchen ein graues Quadrat als reagierendes Feld angewandt wurde, so war das Nachbild desselben auch grau und wurde durch die Induktion zweier Farben so influenziert, dass es in der

Mischfarbe der beiden induzierenden erschien. Ist aber das reagierende Feld selbst farbig, so vereinigt sich die Mischung der beiden induzierten Farben mit dem Nachbilde der reagierenden. Je nach der Intensität der beiden induzierten Farben und des Nachbildes wird sich nun die Resultante anders gestalten.

Ich beginne mit einem einfachen Falle.

Sind die beiden induzierenden Farben Gelb und Blau, die reagierende aber Roth, so heben sich die beiden Induktionen auf, und das Nachbild von Roth, also Grün, kommt allein zur Geltung. Der Erfolg bleibt sich für jedes reagierende Feld gleich.

Ebenso, wenn die beiden induzierenden Farben Grün und Roth sind, heben sich die beiden Induktionen auf und das Nachbild behält dieselbe Farbe, als ob keine Induktion stattgefunden hätte. Durch das vollkommene Gleichbleiben der Nachbildsfarbe mit oder ohne Induktion wurde ich auf die Vermuthung geführt, dass die beiden induzierenden Farben sehr nahe komplementär sein müssten; diese Vermuthung wurde durch einen Versuch mit drehenden Scheiben durchaus bestätigt, indem durch Mischung von 120° Grün und 240° Roth ein sehr reines Grau entstand.

Wählt man aber als induzierende Farben irgend zwei andere, welche nicht komplementär sind, so ist die Resultante immer die Summe der drei Farben, nämlich des Nachbildes und der beiden induzierten Farben. Je nachdem sich die Intensitäten des Nachbildes und der induzierten Farben verhalten, erhält man eine Mischung, in welcher diese oder jene vorherrschen. Den Einfluss der einzelnen Komponenten kann man nur dadurch deutlich erkennen, dass man in nicht zu fernen Zeiträumen die Versuche durch Weglassen und Hinzufügen der einzelnen Farbenfelder modifiziert.

Es seien die

	erste induzierende Farbe	=	Dunkelroth,
	zweite induzierende Farbe	=	Hellgelb,
	die reagierende Farbe	=	Rosa,
so ist	das Nachbild (ohne Induktion)	=	Gelbgrün,
	die Summe der Induktionen	=	Gelbroth,
	die Resultante		Gelb,

natürlich eingeschlossen von Grün und Violett.

Oder:

	erste induzierende Farbe	=	Dunkelblau,
	zweite induzierende Farbe	=	Rosa,
	die reagierende	=	Grün,
so ist	das Nachbild (ohne Induktion)	=	Roth,
	die Summe der Induktionen	=	Blauviolett,
	die Resultante		Purpur,

eingeschlossen von Gelb und Grün.

Es bleibt uns fernerhin zu untersuchen, wie sich die Resultanten herausstellen, wenn man das Nachbild nicht auf eine farblose, sondern wieder auf eine gefärbte Fläche projiciert. Eine gefärbte Fläche reflektiert immer vorherrschend Farben einer bestimmten Art, daneben aber in geringerem Grade auch die übrigen Farben und Weiss; es ist diess bei den resultierenden Farben wohl zu beachten, indem man sich sonst über manche Erscheinungen nicht Rechenschaft geben könnte.

Wenn man negative Nachbilder von farbigen Objekten auf farbigem Grund betrachtet, so schwinden aus dem farbigen Grunde immer hauptsächlich die Bestandtheile, welche in der primär angeschauten Farbe überwiegen. So lässt ein grünes Objekt auf gelbem Grunde ein rothgelbes Nachbild, auf blauem Grunde ein violettes. Denkt man sich das

Gelb aus Roth und Grün, das Blau aus Grün und Violett zusammengesetzt, dann das Grün in beiden durch Einfluss der Ermüdung vermindert, so ergibt sich der Erfolg, dass das Nachbild im Gelb sich dem Roth, im Blau dem Violett nähern wird. Ueberhaupt liegt die Farbe des Nachbildes immer zwischen der des Grundes und der Komplementärfarbe des Objektes und kann, so weit es nur den Farbenton, nicht die Helligkeit betrifft, als eine Mischung von beiden angesehen werden. (Helmh. Phys. Opt. pag. 367.)

Einfach und lehrreich ist folgender bekannte Versuch: Eine drehbare Scheibe ist je zur Hälfte mit einer Farbe bemalt. Ein Punkt des Trennungsdurchmessers wird einige Zeit fixiert, dann die Scheibe rasch gedreht. Nun nimmt das Auge an jeder Stelle die Farbe im Nachbilde wahr, welche es im direkten Bilde an der entgegengesetzten Seite wahrgenommen hatte. Z. B. die beiden Farben seien links Blau und rechts Roth, ihre Mischung Violett. Die Stelle des Auges, welche mit Blau ermüdet worden, nimmt aus der Mischung vorzugsweise Roth, und die Stelle, welche mit Roth ermüdet worden, Blau wahr. Würde man aber das Nachbild auf eine weisse Fläche projicieren, so erhielte man Grün und Gelb.

Noch etwas zusammengesetzter ist die Farbe des Nachbildes, wenn ausser der ersten Erregung durch die ursprüngliche Farbe, und der zweiten Erregung durch die Farbe des Grundes noch ein Einfluss durch irgend eine die ursprüngliche Farbe induzierende andre Farbe ausgeübt wird. Wenn man im vorhergehenden Falle die Resultante, der Farbe, aber nicht der Helligkeit nach, als Zusammensetzung der Nachbildsfarbe und der Grundfarbe ansehen kann, so mischt sich in unserm Versuche noch die induzierende Farbe hinein. Man kann sich das Resultat etwa auf folgende Art zusammenstellen:

1) Induzierendes Feld	Orange.		
Reagierendes Feld	Weiss.		
Induzierte Farbe	Blau.		
Nachbild derselben auf Weiss	Orange	=	Gelb + Roth.
Grundfarbe	Rosa	=	Blau + Roth.
	Resultante		Roth.

2) Induzierendes Feld	Blau.		
Reagierendes Feld	Grün.		
Induzierte Farbe	Gelb.		
Erste Resultante	Gelbgrün.		
Nachbild auf Weiss (mit vorherrschend Roth)	bläulich Roth	=	Blau + Roth.
Grundfarbe	Rosa	=	Blau + Roth.
	Resultante		Purpur.

Ich habe eine grosse Anzahl von Farbenzusammenstellungen in dieser Weise untersucht und ausnahmslos ein Resultat erhalten, welches sich nach obenstehendem Schema, welches übrigens durchaus keine Erklärung enthält, entwickeln lässt. Ja es lässt sich dasselbe sogar noch auf zwei induzierende Farben übertragen, obgleich die Kombinationen der Farben etwas zweifelhafter werden. Ich führe ein Beispiel an:

Ein grünes Quadrat ist eingeschlossen von zwei blauen und zwei dunkelrothen Trapezen; das Nachbild wird auf eine Rosafläche projiziert, so erscheint das Nachbild des grünen Quadrates Violett mit vorherrschendem Roth.

Erste induzierende Farbe	Blau.
Zweite induzierende Farbe	Dunkelroth.
Summe	Dunkelviolett.
Reagierendes Feld	Grün.
Induzierte Farbe	Hellgelb.
Erste Resultante	Hellgelblichgrün.
Nachbild auf Weiss	Dunkelbläulichroth.
Grundfarbe Rosa	Bläulichroth.
	Purpur.

kleine Stückchen sehr porosen Rutheniumschwammes ein, welche zusammen nur 0,15 Gramm wogen, so erfolgte um dieselben augenblicklich eine so lebhafte Gasentwickelung, dass die Schwammstückchen durch die an ihnen sich entbindenden Luftbläschen in die Höhe gehoben wurden und schon nach zehn Minuten volle fünf Cubiccentimeter Sauerstoffgases entwickelt waren, wobei kaum zu bemerken nöthig sein dürfte, dass diese Gasentbindung anfänglich am lebhaftesten sich zeigte und mit der Abnahme des in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen freien Chlores schwächer wurde.

Unter häufiger Erneuerung des Chlorwassers liess ich die gleichen Schwammstückchen vierzehn Tage hindurch auf diese Flüssigkeit einwirken, ohne eine Abnahme der Lebhaftigkeit der Sauerstoffgasentwickelung bemerken zu können, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die Wirksamkeit des Rutheniums gegenüber dem Chlorwasser nicht vermindert werde, wie lange man auch beide Substanzen mit einander in Berührung sein lässt. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass das mit dem Rutheniumschwamm in Berührung stehende Chlorwasser um so saurer wird, je länger die Einwirkung des Metalles auf die genannte Flüssigkeit andauert, und ebenso versteht es sich von selbst, dass die unter diesen Umständen gebildete Säure nichts anderes als Salzsäure ist, in welcher kaum eine Spur von Ruthenium enthalten sein dürfte. Aus diesem Umstande darf daher wohl geschlossen werden, dass das genannte Metall während seiner Einwirkung auf das Chlorwasser unverändert bleibe und die unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums bewerkstelligte Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff eine rein katalytische Erscheinung sei.

Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die katalytische Wirksamkeit des Metalles in völliger Dunkelheit eben so

hält man eine Reihe von Kontrastwirkungen, welche nicht ganz einfach aus einander zu legen sind.

Dem direkten Bilde bei ruhender Scheibe:

Blau, Gelb, Blau, Orange, Gelb, Orange

entspricht auf der gedrehten Scheibe ein Nachbild:

Orange, Blauviolett, Orange, Blaugrün, Roth, Blaugrün.

Betrachten wir zunächst die Wirkungen auf die gelben Sektoren:

Blau induziert auf Gelb Orange,

das Nachbild ist Blau.

Orange induziert auf Gelb Grün, weil das Roth hauptsächlich zur Wirkung kommt,

das Nachbild ist Purpur.

Beide Farben werden auf eine Fläche projiciert, welche aus der Mischung von Blau, Gelb und Orange besteht man kann die entstehende Nüance als weissliches Orange bezeichnen; die Farbe ist wenig intensiv.

Blau auf Weisslichorange gibt Blauviolett,

Purpur auf Weisslichorange gibt Roth.

Es ändern sich natürlich auch die Farbentöne der andern Sektoren entsprechend der Veränderung, welche die Mischfarbe erlitten hat; indem sich nämlich Gelb beimischt, wird aus der im vorhergehenden Versuche erhaltenen blauen eine blaugrüne, aus der orangenen eine gelblich nüancierte Resultante entstehen. Und hiemit ist die ganze Farbenfolge der Hauptsache nach abgeleitet.

Resultate.

Als hauptsächlichste Resultate vorliegender Untersuchung ergeben sich folgende:

1. Der gleichzeitige Kontrast tritt nicht blos beim direkten Sehen farbiger Flächen, sondern auch im Nachbilde auf.
2. Der gleichzeitige Kontrast im Nachbilde ist immer

stärker, als im direkt gesehenen Bilde; er tritt im Nachbilde mit grosser Bestimmtheit auf, wenn er im direkten Bilde entweder ganz fehlt, oder auf jede Weise geschwächt worden ist.

3. Bei einem induzierenden und einem farblosen reagierenden Felde zeigt das Nachbild des reagierenden auf farblosem Grunde immer die Farbe des induzierenden. (NB. Nur der Art, nicht der Helligkeit nach, wie auch im Folgenden.)
4. Bei zwei induzierenden und einem farblosen reagierenden Felde zeigt das Nachbild des reagierenden auf farblosem Grunde:
   a) entweder je nach den beiden Seiten hin eine verschiedene Farbe, und zwar jedesmal die abgeschwächte Farbe des induzierenden Feldes;
   b) oder über die ganze Fläche dieselbe Farbe, nämlich die Mischung der beiden induzierenden Farben.
5. Bei einem induzierenden und einem farbigen reagierenden Felde zeigt das Nachbild des reagierenden auf farblosem Grunde eine Farbe, welche besteht:
   a) aus der Farbe des Nachbildes des reagierenden Feldes (ohne Induktion);
   b) aus der induzierenden Farbe.
6. Bei zwei induzierenden und einem farbigen reagierenden Felde zeigt das Nachbild des reagierenden Feldes auf farblosem Grunde:
   a) entweder zwei getrennte Farben, von denen jede besteht:
      α. aus der Nachbildsfarbe des reagierenden Feldes (ohne Induktion),
      β. aus der angrenzenden induzierenden Farbe
   b) oder nur eine gleichmässig verbreitete Farbe, bestehend aus der Mischung von drei Farben, nämlich:

α. der Nachbildsfarbe des reagierenden Feldes (ohne Induktion),

β. der Mischung beider induzierenden Farben.

7. Ein farbiger Grund als zweitreagierende Farbe modifiziert die Resultante in der Art, dass sich seine Farbe der auf farblosem Grunde wahrgenommenen beimischt und bald verstärkend, bald aufhebend einwirkt.

---

kleine Stückchen sehr porosen Rutheniumschwammes ein, welche zusammen nur 0,15 Gramm wogen, so erfolgte um dieselben augenblicklich eine so lebhafte Gasentwickelung, dass die Schwammstückchen durch die an ihnen sich entbindenden Luftbläschen in die Höhe gehoben wurden und schon nach zehn Minuten volle fünf Cubiccentimeter Sauerstoffgases entwickelt waren, wobei kaum zu bemerken nöthig sein dürfte, dass diese Gasentbindung anfänglich am lebhaftesten sich zeigte und mit der Abnahme des in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen freien Chlores schwächer wurde.

Unter häufiger Erneuerung des Chlorwassers liess ich die gleichen Schwammstückchen vierzehn Tage hindurch auf diese Flüssigkeit einwirken, ohne eine Abnahme der Lebhaftigkeit der Sauerstoffgasentwickelung bemerken zu können, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die Wirksamkeit des Rutheniums gegenüber dem Chlorwasser nicht vermindert werde, wie lange man auch beide Substanzen mit einander in Berührung sein lässt. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass das mit dem Rutheniumschwamm in Berührung stehende Chlorwasser um so saurer wird, je länger die Einwirkung des Metalles auf die genannte Flüssigkeit andauert, und ebenso versteht es sich von selbst, dass die unter diesen Umständen gebildete Säure nichts anderes als Salzsäure ist, in welcher kaum eine Spur von Ruthenium enthalten sein dürfte. Aus diesem Umstande darf daher wohl geschlossen werden, dass das genannte Metall während seiner Einwirkung auf das Chlorwasser unverändert bleibe und die unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums bewerkstelligte Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff eine rein katalytische Erscheinung sei.

Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die katalytische Wirksamkeit des Metalles in völliger Dunkelheit eben so

Chlor bestimmte, mit dem Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen.

Da bekanntlich das wässrige Chlor nur äusserst langsam mit dem Platin sich verbindet, dieses Metall im fein zertheilten Zustand aber beinahe augenblicklich die durch Chlorwasser entfärbte Photocyaninlösung wieder zu bläuen vermag, falls darin kein überschüssiges Chlor enthalten ist, so vermuthete ich, dass das Platin diese rasche Bläuung auf die letztere Weise, d. h. durch die Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff bewerkstellige, und wie die nachstehenden Angaben zeigen werden, hat sich diese Vermuthung als vollkommen gegründet erwiesen.

Beim Einführen von Platinmohr in starkes Chlorwasser entwickeln sich sofort aus dieser Flüssigkeit zahlreiche Luftbläschen, welche, in geeigneter Weise aufgefangen, als gewöhnliches Sauerstoffgas sich erweisen, wobei es sich von selbst versteht, dass diese Gasentbindung um so lebhafter ausfällt, je reicher das Wasser an Chlor und je grösser die Menge des damit in Berührung gesetzten Platinmohres ist.

Bei einem mit achtzig Grammen Chlorwassers und fünf Grammen Platinmohres angestellten Versuch erhielt ich im Laufe von zwölf Stunden fünfzehn Cubiccentimeter Sauerstoffgases, und ich füge dieser Angabe noch bei, dass auch der frisch bereitete Platinschwamm eine noch merkliche Entbindung dieses Gases aus dem Chlorwasser bewirkt, die jedoch viel schwächer als diejenige ist, welche unter sonst gleichen Umständen der Platinmohr verursacht.

Bei weitem kräftiger als dieses Metall wirkt das schwammförmige Ruthenium umsetzend auf das Chlorwasser ein, wie aus folgenden Angaben zu ersehen ist. Führte ich in ein mit stärkstem Chlorwasser gefülltes und in der gleichen Flüssigkeit umgestürztes Probegläschen einige

kleine Stückchen sehr porosen Rutheniumschwammes ein, welche zusammen nur 0,15 Gramm wogen, so erfolgte um dieselben augenblicklich eine so lebhafte Gasentwickelung, dass die Schwammstückchen durch die an ihnen sich entbindenden Luftbläschen in die Höhe gehoben wurden und schon nach zehn Minuten volle fünf Cubiccentimeter Sauerstoffgases entwickelt waren, wobei kaum zu bemerken nöthig sein dürfte, dass diese Gasentbindung anfänglich am lebhaftesten sich zeigte und mit der Abnahme des in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen freien Chlores schwächer wurde.

Unter häufiger Erneuerung des Chlorwassers liess ich die gleichen Schwammstückchen vierzehn Tage hindurch auf diese Flüssigkeit einwirken, ohne eine Abnahme der Lebhaftigkeit der Sauerstoffgasentwickelung bemerken zu können, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die Wirksamkeit des Rutheniums gegenüber dem Chlorwasser nicht vermindert werde, wie lange man auch beide Substanzen mit einander in Berührung sein lässt. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass das mit dem Rutheniumschwamm in Berührung stehende Chlorwasser um so saurer wird, je länger die Einwirkung des Metalles auf die genannte Flüssigkeit andauert, und ebenso versteht es sich von selbst, dass die unter diesen Umständen gebildete Säure nichts anderes als Salzsäure ist, in welcher kaum eine Spur von Ruthenium enthalten sein dürfte. Aus diesem Umstande darf daher wohl geschlossen werden, dass das genannte Metall während seiner Einwirkung auf das Chlorwasser unverändert bleibe und die unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums bewerkstelligte Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff eine rein katalytische Erscheinung sei.

Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die katalytische Wirksamkeit des Metalles in völliger Dunkelheit eben so

kräftig als im zerstreuten Lichte sich erweist, wie ich daraus schliessen konnte, dass in einem vollkommen dunkeln Keller der Rutheniumschwamm aus dem Chlorwasser merklich dieselbe Menge Sauerstoffgases entband, welche unter sonst gleichen Umständen das Metall im zerstreuten Licht entwickelte. Diese Thatsache zeigt somit, dass das Ruthenium unabhängig vom Lichte die Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag, d. h. wie das Licht selbst wirkt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass die Wirksamkeit des Metalles diejenige des Lichtes bei weitem übertrifft, wesshalb man in dieser Hinsicht das Ruthenium verdichtetes Licht nennen könnte.

Aus den voranstehenden Angaben lässt sich leicht abnehmen, dass mit Hülfe des genannten Metalles aus Chlor und Wasser auch grössere Mengen von Sauerstoffgas sich darstellen liessen und zu diesem Behufe nichts anderes nöthig wäre, als auf eine gehörig grosse Menge des von Wasser umgebenen Rutheniumschwammes Chlor zu leiten, unter welchen Umständen dieser Körper mit Wasser sofort in Salzsäure und Sauerstoffgas sich umsetzen würde, an welche Darstellungsweise dieses Gases im Grossen bei der grossen Seltenheit des Metalles sich freilich nicht denken lässt. Glücklicher Weise reichen aber obigen Angaben gemäss schon kleine Mengen Rutheniumschwammes hin; um dessen in theoretischer Hinsicht so merkwürdige Einwirkung auf das Chlorwasser in Vorlesungen augenfälligst zeigen zu können.

Was das Verhalten des Rhodiums zum Chlorwasser betrifft, so entbindet das Metall aus dieser Flüssigkeit ebenfalls Sauerstoffgas, und zwar mit ungleich grösserer Lebhaftigkeit, als diess das Platin thut, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen das Rhodium aus dem Chlorwasser eine Menge von Sauerstoffgas entbindet, viel

grösser als diejenige, welche durch das Platin entwickelt wird. Und da das bei meinen Versuchen angewendete Rhodium ein gröbliches Metallpulver darstellte, während das Platin dabei als Mohr gebraucht wurde, so darf wohl angenommen werden, dass das erstere Metall noch um Vieles wirksamer sich erwiesen hätte, wenn es eben so fein als das Platin zertheilt gewesen wäre.

Auch das pulverförmige Iridium scheint das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umzusetzen, wie ich aus den Gasbläschen zu schliessen geneigt bin, welche sich an diesem von wässrigem Chlor umgebenen Metall entwickeln. Da mir aber nur eine sehr kleine Menge von Iridium zu Gebot stand und die dadurch verursachte Gasentbindung eine äusserst schwache war, so habe ich nicht genug Gas erhalten, um über die Natur desselben entscheidende Versuche anstellen zu können, während die Menge des unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums, Rhodiums und Platins aus dem Chlorwasser entbundenen Gases mehr als hinreichte, um darin glimmende Holzspähne zu entflammen u. s. w., so dass kein Zweifel darüber walten konnte, dass das erhaltene Gas Sauerstoff gewesen sei.

Es soll bei diesem Anlasse nicht unerwähnt bleiben, dass ich den bei meinen Versuchen angewendeten Platinmohr der Güte des Herrn Deville, das Rhodium und Iridium derjenigen meines Freundes Wöhler verdanke, und der Rutheniumschwamm mir von dem für die Wissenschaft zu früh verstorbenen Entdecker dieses Metalles, Herrn Claus, eigenhändig zugestellt wurde.

Bei der Gleichheit der Wirkung, welche das Licht und die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser hervorbringen, liess sich vermuthen, dass diese Agentien auch in gleicher Weise zum wässrigen Brom und Jod sich verhalten würden. Bekanntlich wirkt selbst das kräftigste unmittelbare Sonnenlicht nur sehr langsam umsetzend auf das Brom-

und Jodwasser ein, wie schon daraus erhellt, dass diese Flüssigkeiten in verschlossenen Gefässen wochenlang der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt werden können, ohne dass dadurch ihre Färbung merklich vermindert würde, während das stärkste Chlorwasser unter den gleichen Umständen so rasch in Salzsäure und Sauerstoffgas umgesetzt wird, dass letzteres in noch sichtlicher Weise sich entbindet. Meine Versuche haben gezeigt, dass das Ruthenium, Rhodium, Platin und Iridium nur höchst langsam wenn überhaupt umsetzend auf das Brom- und Jodwasser einwirken, woraus erhellt, dass auch in dieser Beziehung die besagten Metalle ähnlich dem Lichte sich verhalten.

Schon lange ist bekannt, dass unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes aus den wässrigen Lösungen der unterchlorichtsauren Salze merkliche Mengen Sauerstoffgases entbunden werden, was selbstverständlich auf einer unter diesen Umständen ziemlich rasch erfolgenden Umsetzung dieser Salze in Chlormetalle, Chlorate und Sauerstoff beruht. Diese chemische Lichtwirkung liess mich vermuthen, dass auch die erwähnten Metalle eine solche Umsetzung zu bewerkstelligen vermöchten, und die Ergebnisse meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. Schwammförmiges Ruthenium in eine etwas conzentrirte Lösung irgend eines alkalischen unterchlorichtsauren Salzes, z. B. des Kalkhypochlorites, eingeführt, verursacht auch in vollkommenster Dunkelheit eine sehr lebhafte Gasentwickelung, welche von gewöhnlichem sich entbindenden Sauerstoffe herrührt, wie ich mich hievon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe.

Aehnlich dem Ruthenium, aber mit geringerer Lebhaftigkeit, wirken das Rhodium, der Platinmohr und das Iridium auf die gelösten Hypochlorite ein, und so weit meine

über diesen Gegenstand bis jetzt angestellten Versuche gehen, glaube ich daraus schliessen zu dürfen, dass die genannten Metalle in dem gleichen Grade die gelösten unterchlorichtsauren Salze zerlegen, in welchem sie das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoffgas umsetzen. Jedenfalls zeichnet sich in dieser Beziehung das Ruthenium durch die grösste Wirksamkeit aus, während das Iridium die besagte Umsetzung am langsamsten bewerkstelligt.

Wie räthselhaft nun dermalen auch noch der umsetzende Einfluss uns erscheinen muss, welchen die erwähnten Metalle sowohl auf das Chlorwasser als auch auf die gelösten Hypochlorite ausüben, so erinnert diese Thatsache doch unwillkührlich an die andere zersetzende Wirkung, welche die gleichen metallischen Körper auf das Wasserstoffsuperoxid hervorbringen und kann man kaum umhin zu vermuthen, dass zwischen allen diesen zersetzenden Wirksamkeiten, worauf dieselben auch immer beruhen mögen, irgend ein Zusammenhang bestehe, d. h. dass alle diese Zersetzungen oder Umsetzungen eine gemeinschaftliche Ursache haben.

Eine weitere Aehnlichkeit der Wirkungsweise der genannten Metalle besteht darin, dass sie den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit dem Wasserstoff sich chemisch zu verbinden unter Umständen, unter welchen diese Elemente für sich allein gleichgültig gegen einander sich verhalten, wie auch wohl bekannt ist, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Rutheniums*) u. s. w. der ge-

*) Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass ich vor einigen Jahren in Gegenwart des Herrn Claus eine Reihe von Versuchen mit dem von diesem Chemiker dargestellten Ruthenium anstellte, aus welchen hervorgieng, dass dasselbe in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften besitzt, welche das Platin kennzeichnen mit Bezug auf sein Verhalten zum Sauerstoff: es katalysirt mit grosser Lebhaftigkeit das Wasserstoffsuperoxid, bestimmt den gewöhnlichen Sauerstoff mit dem in

wöhnliche Sauerstoff eine Reihe noch anderer Oxidationswirkungen verursacht, welche er für sich allein nicht hervorzubringen vermag. Aus allen diesen Thatsachen erhellt, dass die besagten Metalle in ganz eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoffe stehen und unter ihrem Einflusse gewisse Sauerstoffverbindungen entweder gebildet oder zersetzt werden.

So unerklärlich aber auch bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft alle diese Thatsachen und namentlich die Zersetzungswirkungen für uns sein müssen, welche die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser, die Hypochloritlösungen und das Wasserstoffsuperoxid hervorbringen, so will ich doch jetzt schon es wagen, eine Vermuthung über die nächste Ursache dieser so räthselhaften Erscheinungen zu äussern, was ich sicherlich zu thun unterlassen würde, lägen mir nicht einige Thatsachen vor, von denen ich glaube, dass sie den Schlüssel zur Lösung des Räthsels enthalten. Bevor ich jedoch diese Thatsachen näher angebe, dürfte es angemessen sein, noch nachstehende Bemerkungen zu machen.

Dass der Sauerstoff sowohl in seinem gebundenen als freien Zustande in mehreren allotropen Modificationen zu bestehen vermöge und die letztern durch verschiedenartige Mittel in einander sich überführen lassen, halte ich für eine Thatsache, welche die Ergebnisse meiner vieljährigen über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen ausser Zweifel gestellt haben, wie auch darüber kein Zweifel mehr walten kann, dass das chemische Verhalten des Sauer-

---

Weingeist gelösten Guajak die gleiche blaue Verbindung zu bilden, welche der ozonisirte Sauerstoff für sich allein hervorbringt u. s. w., so dass in diesen Beziehungen das Ruthenium als eines der wirksamsten Platinmetalle betrachtet werden darf.

stoffes zu den übrigen Elementen durch die allotropen Zustände bedingt wird, in welchen er sich befindet.

Werde der gewöhnliche Sauerstoff electrisirt oder im feuchten Zustande der Einwirkung des Phosphors u. s. w. ausgesetzt, so erlangt er unter diesen Umständen Eigenschaften, die ihm vor einer solchen Behandlung nicht zugekommen und vermag er nun namentlich Oxidationswirkungen hervorzubringen, welche der gleiche Körper in seinem gewöhnlichen Zustande für sich allein nicht verursachen kann. Worauf diese Zustandsveränderung beruhe, darüber wage ich dermalen noch nicht irgend welche Vermuthung auszusprechen; Thatsache ist aber, dass der durch irgend ein Mittel zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff unter sehr verschiedenartigen Umständen wieder in seinen gewöhnlichen Zustand der Unthätigkeit zurückgeführt werden kann. Zu den Mitteln, welche den activirten Sauerstoff seiner chemischen Wirksamkeit berauben oder desozonisiren, gehört in erster Linie die Wärme, wie daraus erhellt, dass der auf irgend eine Weise ozonisirte Sauerstoff, gemäss meinen eigenen Versuchen und denen der Herren de la Rive und Marignac bei einer Temperatur von etwa 150 ° mit seinem eigenthümlichen Geruch auch sein oxidirendes Vermögen einbüsst. Ausser der Wärme gibt es aber auch eine ziemlich grosse Anzahl gewichtiger Agentien der verschiedensten Art, welche den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in den Zustand chemischer Unthätigkeit und Geruchlosigkeit zurückzuführen vermögen, ohne dadurch stofflich verändert zu werden, und zu dieser Klasse von Körpern gehören namentlich das Ruthenium, Rhodium, Platin und Iridium.

Wird in eine halblitergrosse Flasche, welche so reich an ozonisirtem Sauerstoff ist, dass darin ein feuchter Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapieres augenblicklich schwarzblau sich färbt, ein 0,5 Gramm Platinmohres eingeführt, so

braucht man das Metallpulver nur wenige Sekunden lang mit dem luftigen Inhalt des Gefässes zu schütteln, um denselben seiner Fähigkeit zu berauben, das erwähnte Reagenspapier zu bläuen, welches nun vollkommen weiss bleibt, wie lange man es auch in der Flasche verweilen lässt, und kaum brauche ich zu bemerken, dass unter den erwähnten Umständen auch der so charakteristische Ozongeruch vollständig verschwindet. Um durch das Platin das Ozon zu zerstören, ist aber nicht einmal das Schütteln nöthig; denn nachdem die ozonhaltige Luft der Flasche ruhig nur wenige Minuten mit dem Metallpulver in Berührung gestanden, vermag sie ebenfalls nicht mehr das Reagenspapier zu bläuen u. s. w.

Der gleiche Versuch lässt sich auch so anstellen, dass man stark ozonisirte Luft durch eine kleine Röhre über Platinmohr leitet, unter welchen Umständen der ozonisirte Sauerstoff ebenso zerstört wird, als ob er durch eine enge leere aber stark erhitzte Glasröhre gegangen wäre. Falls nämlich die ozonhaltige Luft nicht zu schnell über den Platinmohr getrieben wird, tritt dieselbe völlig geruchlos aus der Röhre, wie sie auch nicht mehr das Reagenspapier zu bläuen oder irgend eine andere Oxidationswirkung des Ozons hervorzubringen vermag.

Da nach meinen frühern Versuchen das Platin vom ozonisirten Sauerstoff nicht im geringsten oxidirt wird, wie lange und unter welchen Umständen man auch beide Materien mit einander in Berührung stehen lassen mag, so kann das Verschwinden des Ozons in den eben erwähnten Versuchen nicht durch die Annahme erklärt werden, dass dasselbe mit dem Metalle sich verbunden habe und bleibt, wie mir scheint, nur die andere Annahme übrig, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der ozonisirte Sauerstoff in den Zustand chemischer Unthätigkeit übergeführt werde,

wie auf ihn auch die Wärme diese desozonisirende Wirkung hervorbringt.

Aehnlich dem Platinmohr wirken auch das Ruthenium, Rhodium und Iridium zerstörend auf den ozonisirten Sauerstoff ein, und da aller Grund zu der Annahme vorhanden ist, dass diese drei Metalle eben so wenig als das Platin hierbei oxidirt werden, so darf man wohl auch ihnen das Vermögen beimessen, den ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff zu verwandeln, worauf auch immer eine solche Zustandsveränderung beruhen mag.

Diese desozonisirende Wirksamkeit des Platins u. s. w. muss auffallend genug erscheinen, wenn man die Thatsache in Betracht zieht, dass unter dem Berührungseinflusse der gleichen Metalle der gewöhnliche Sauerstoff befähiget wird, eine Reihe von Oxidationen zu bewerkstelligen, denen gleich, welche das Ozon für sich allein zu Stande zu bringen vermag. Da aber auch andere Agentien scheinbar einander entgegengesetzte Wirksamkeiten gegenüber dem Sauerstoff zeigen, wie z. B. das Licht, die Wärme und die Electricität, welche dieses Element sowohl zur chemischen Verbindung mit andern Substanzen anregen, als auch zum Gegentheil, d. h. zur Abtrennung von einer mit ihm chemisch verbundenen Materie bestimmen können, so brauchen wir uns nicht so sehr darüber zu verwundern, wenn auch die erwähnten Metalle scheinbar einander entgegengesetzte Wirkungen auf den Sauerstoff hervorbringen.

Die Thatsache, dass die Hypochlorite gleich dem Ozon äusserst kräftig oxidirende Agentien sind, berechtiget nach meinem Dafürhalten zu der Annahme, dass der Sauerstoff dieser Salze im ozonisirten Zustande sich befinde, wie auch der gleiche Schluss aus der weitern Thatsache sich ziehen lässt, dass nach meinen Versuchen die Hypochlorite und das Wasserstoffsuperoxid in Chlormetalle, Wasser und ge-

wöhnlichen Sauerstoff, wie das Ozon und HO_2 in Wasser und ebenfalls gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen.

Wenn nun obigen Angaben gemäss das Platin, Ruthenium u. s. w. den freien ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff überführen, so können diese Metalle wohl das Vermögen besitzen, eine solche Zustandsveränderung auch im gebundenen Ozon zu bewerkstelligen, und leicht sieht man ein, dass in diesem Falle das umgewandelte Element nicht mehr in seiner Verbindung verharren könnte, sondern als gewöhnlicher Sauerstoff gasförmig ausgeschieden werden müsste.

Es kann wohl auch kein Zweifel darüber walten, dass die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxid enthaltenen Sauerstoffes in einem ungewöhnlichen, d. h. thätigen Zustande sich befindet, wie diess das Verhalten des Superoxides zu einer Anzahl oxidirbarer Materien auf das augenfälligste zeigt. Wird nun dieser mit Wasser verbundene thätige Sauerstoff durch irgend ein Mittel in unthätigen, d. h. gewöhnlichen übergeführt, so sind dadurch auch die Beziehungen dieses Körpers zum Wasser geändert und kann derselbe nun nicht mehr fortfahren, mit dem gleichen Wasser dasjenige zu bilden, was wir Wasserstoffsuperoxid nennen: er muss aus seiner Verbindung sich abtrennen und gasförmig ausgeschieden werden. Wie die Wärme vermögen nun auch die genannten Metalle diese Zustandsveränderung des mit dem Wasser vergesellschafteten thätigen Sauerstoffes zu bewerkstelligen, wesshalb sie gleich der Wärme die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides verursachen, ohne hierbei irgendwie stofflich verändert zu werden.

Was nun endlich die Umsetzung des Chlorwassers in Salzsäure und gewöhnliches Sauerstoffgas betrifft, welche durch das Ruthenium, Platin u. s. w. bewerkstelliget wird, so muss die Davy'sche Hypothese annehmen, dass die genannten Metalle das von ihr für einfach gehaltene Chlor

bestimmen, mit dem Wasserstoff des Wassers zu Hydrochlorsäure sich zu verbinden, und dass der gleichzeitig auftretende Sauerstoff aus dem Wasser stamme.

Betrachtet man dagegen mit Berthollet das Chlor als eine innige Verbindung der Muriumsäure mit Sauerstoff und wird ferner angenommen, dass dieser Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befinde, so erklärt sich die durch das Ruthenium u. s. w. bewirkte Umsetzung des Chlorwassers gerade so, wie diejenige der Hypochlorite oder des Wasserstoffsuperoxides, nämlich durch die Annahme, dass unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums u. s. w. der ozonisirte Sauerstoff der oxidirten Muriumsäure in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt und diese Zustandsveränderung wesentlich noch begünstiget werde durch die grosse Neigung des vorhandenen Wassers, mit der Muriumsäure ein Hydrat (die Chlorwasserstoffsäure Davy's) zu bilden.

Welche dieser Ansichten für mich die wahrscheinlichere sei, ist unnöthig zu sagen, da ich mich hierüber anderwärts zur Genüge ausgesprochen habe; nur das sei schliesslich noch bemerkt, dass nach den Ergebnissen meiner neuern und neuesten Versuche sowohl der freie als gebundene ozonisirte Sauerstoff bei vollständiger Abwesenheit des Wassers eben so wenig oxidirende Wirkungen auf irgend eine Materie hervorzubringen vermag, als das Chlor selbst, wie schon aus der einfachen Thatsache sich abnehmen lässt, dass vollkommen trockenes Ozon und Chlor die gleich beschaffenen Pflanzenfarbstoffe durchaus nicht zu bleichen vermögen; über welchen Gegenstand in meiner Abhandlung „Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons“ die nähern Angaben enthalten sind.

PALÆONTOLOGIE.

Beiträge zu einer palæontologischen Geschichte der Wiederkauer, zunächst an Linné's Genus Bos.

Von Prof. L. Rütimeyer.

Eingehendes Quellenstudium wird, wie auf so manchem wissenschaftlichen Gebiet, so auch auf demjenigen der Naturkunde je länger je mehr den Fachleuten überlassen, und Alle, welche auf diesen Titel wenigstens privatim nicht Anspruch machen, begehren die Resultate mühsamerer Untersuchung in möglichst concreter Form mitgetheilt zu erhalten. Abgesehen davon, dass hiedurch bei dem Leser nur Neugierde befriedigt, nicht aber das Wissen vermehrt wird, hat dies Verfahren noch grössern Nachtheil für den Arbeiter, der die sogenannte „Kritik" sofort an seinen Resultaten sich vergreifen sieht, während er ein Recht zu haben glaubt, ihr nur die Methode unterworfen zu sehen, zu deren Beurtheilung aber ein blosses Kenntnissnehmen von den Ergebnissen noch lange kein Recht giebt.

Eine derartige Verwahrung glaubte ich voraussenden zu sollen, wenn ich hier, mit Rücksicht auf jenes Ablehnen zu grosser Anforderungen an den Leser, in kurzer Zusam-

menstellung die Früchte einer Arbeit mittheile, welche zwar zur Publication vollkommen bereit liegt, allein einerseits ihres grossen Umfangs halber noch einige Zeit bedürfen wird bis zur schliesslichen Erscheinung (in den Denkschriften der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft), andererseits durch die sehr detaillirte Natur ihres Inhaltes auf den üblen Empfang von Quellenlitteratur einiges Anrecht zu haben hofft.

Die nächste Veranlassung zu dieser Arbeit waren zwei frühere, die mich von verschiedener Seite her in gleichem Grade auf das Studium der Geschichte der Wiederkauer und zwar insbesondere der Rinder hinwiesen. Vorerst hatte sich mir seit dem Beginn meiner Untersuchungen über die Hausthiere der vorhistorischen Bewohner der Schweiz [1]) das Bedürfniss aufgedrängt, die in Bezug auf die gezähmten Formen des Rindes erzielten Resultate zu controlliren durch die Vergleichung mit den Formveränderungen der wilden Rinder; schon dies führte aber nicht nur zu einer Revision der Litteratur über diese Wiederkauergruppe, sondern zu einer osteologischen Monographie derselben, da seit den Arbeiten von *Cuvier* und *Sunevall*, den vollständigsten, die vorlagen, die Materialien in den verschiedenen Museen eine sehr beträchtliche Zunahme erfahren hatten, welche manche Angaben der bisherigen Litteratur wesentlich erweitern oder theilweise auch verändern liess.

Allein auch eine noch so vollständige osteologische Darstellung heutiger Wildrinder hätte für die Bedürfnisse jetziger Wissenschaft höchst einseitige Resultate erzielt, wenn nicht die fossilen Vertreter dieser Gruppe mit in den Kreis der Untersuchung gezogen worden wären. Die Aufgabe des Zoologen ist heute umfangreicher, als sie es selbst

---

[1]) Untersuchung der Thierreste aus den Pfahlbauten der Schweiz 1860; Fauna der Pfahlbauten in der Schweiz 1861.

noch zur Zeit Cuvier's war. Allmählig hat auch hier die Ueberzeugung Raum gewonnen, zu der man auf dem Gebiete der unorganischen Körper früher gelangt ist, dass nichts Vorhandenes von ungefähr oder plötzlich in die Erscheinung tritt, sondern dass alles seine Geschichte hat; so gut wie die physikalische Geographie erst ihre richtige Bedeutung gewann, seitdem sie als die jüngste Tochter der Geologie anerkannt wurde, so gut darf, bei Zunahme der palæontologischen Kenntnisse, die Zoologie versuchen, Natur-*Geschichte* im vollen Sinn des Wortes zu sein und den Fäden nachzuspüren, welche heutige mit frühern Generationen von Geschöpfen verbinden.

Mögen auch einer solchen historischen Zoologie vielerlei Klippen und Gefahren drohen, so ist sie dringende Aufgabe des Naturforschers geworden; ja es wird ein Gebiet der Zoologie nach dem andern nicht eher für neuere Wissenschaft noch Früchte bieten, bevor es im Lichte dieser Anschauung von neuem untersucht und bevor die heutigen Geschöpfe in das natürliche Verhältniss zu ihren Vorgängern gestellt sein werden.

Diese Aufgabe wird wohl am besten durch monographische Bearbeitung einzelner Gruppen gelöst werden. Auf dem Gebiete der höchst organisirten Geschöpfe, der Säugethiere, mögen solche historische Versuche zwar auf der einen Seite manchen grössern Schwierigkeiten ausgesetzt scheinen, als etwa innerhalb niedrigerer Organismen, wie z. B. der Mollusken, der Crustaceen, der Korallen u. dgl. Allein andrerseits bietet vielleicht wiederum gerade hier die wohl ausgeprägte Form des Skeletes und des Gebisses, der einzigen Theile, die sich gleichzeitig an fossilen und lebenden Formen verfolgen lassen, festere physiologische Anhaltspunkte als die Ueberreste wirbelloser Thiere, deren Formen weit schwerer von den sie bedingenden Le-

bensverhältnissen abgeleitet werden können, als bei den der heutigen Controllirung weit zugänglicheren Säugethieren.

Eine solche historische Monographie versuchte ich bereits früher, freilich nur durch Untersuchung des Gebisses, für die Hufthiere im Allgemeinen anzubahnen [1]; und auch von dieser Seite trieb der Reiz der Entdeckung vielfaltiger directer Verbindungsfäden zwischen heutigen und fossilen Formen innerhalb der Säugethiere unwillkührlich zur weitern Untersuchung.

Das Resultat dieser beidseitigen Antriebe ist der hier angezeigte über fossile und lebende Formen gleichzeitig ausgedehnte Versuch einer palæontologischen Geschichte der Rinder, dessen wichtigste Ergebnisse ich hier vorläufig mittheile.

Ich nenne diese Arbeit trotz ihres Umfangs, der gerade zu diesen vorläufigen Mittheilungen führte, einen Versuch und wünsche dies, bevor ich zur Mittheilung selbst schreite, zu motiviren durch die Aeusserung einer Betrachtung, welche zwar nicht nur auf die hier zu besprechende Arbeit Anwendung findet, allein welche sich mir doch während deren Verlauf recht lebhaft aufdrängte.

Vergleichen wir, wozu nicht nur Interesse, sondern auch Dankbarkeit auffordert, auf irgend einem Gebiete der Naturforschung jetzige Arbeiten mit frühern, so wird jedem unbefangenen Arbeiter klar werden, dass auch die naturhistorische Litteratur, so gut wie die Natur selbst, ihre Geschichte hat, und dass die spätern Arbeiten zumeist auf frühern ruhen, so sehr auch neben diesem blossen Ausbauen hier allerdings weit häufiger als in der Natur selbst freie, wahrhaft neue Schöpfung mit ins Spiel kommen mag. Lege ich so den Massstab der Vergleichung an die Resul-

---

[1] Beiträge zur Kenntniss der fossilen Pferde und zu einer vergleichenden Odontographie der Hufthiere im Allgemeinen. 1863.

tate, die ich hier mittheilen will, und an diejenigen der einzigen gleich umfassenden Vorarbeit, die vorlag, der Osteologie der Wiederkauer in den Ossemens fossiles von *Cuvier*, so muss ich mir gestehen, dass nur der reichere und vollständigere Inhalt der jetzigen Sammlungen einen Fortschritt gestattete, wenn ich, wie ich hoffe, einen solchen mir vindiciren darf. Allein die gleiche Billigkeit, die ich für mich beanspruche, muss mich veranlassen, auch meine Arbeit im Vergleich zu spätern, die über noch reicheres Material sich erstrecken werden, als bloss provisorisch und lückenhaft zu betrachten.

Indem ich aber meinen Titel auf Förderung der Aufgabe auf seinen durch die Zeitverhältnisse bedingten Werth willig beschränke, lässt sich doch, wie mir scheint, schon jetzt die Richtung erkennen, in welcher dieser langsame Fortschritt unserer Kenntnisse geschieht, und ein vielleicht noch transitorisches Ziel, dem er einstweilen auf Boden der jetzigen Hülfsmittel zustrebt.

Dieses aber besteht, so viel ich urtheilen kann, nicht in der Befestigung der bisherigen Schulansicht über die Bedeutung der organischen Form, des materiellen Objectes der Zoologie, sondern in der gründlichen Beseitigung derselben. Nachdem die analytische Richtung Linné's und Cuvier's ihre Schuldigkeit gethan und ihre Dienste geleistet, scheint doch die Zeit angebrochen zu sein, wo es gestattet ist, das vorläufig so sorgfältig gesichtete und rubricirte Material auch nach einem andern Gesichtspunkte zu beurtheilen. Jene sorgfältigen Vorarbeiten haben den Ueberblick erleichtert, allein Kategorien anderen Ranges drängen sich immer mehr von selbst auf, welche Linné offenbar sehr ferne lagen, allein welche auch Cuvier wenigstens in seinen Publicationen abwies, so sehr sie bald hier, bald da sich ihm aufgedrängt zu haben scheinen; — Kategorien natürlichster Art, nach den zwei einzig möglichen Richtungen,

Raum und Zeit, allein vollkommen unabhängig von den Schranken, in welche, wie in die Maschen eines Netzes, die analytische Systematik die Thierwelt festgebannt hatte. Einige Worte mögen dies für das Gebiet der Säugethiere näher erörtern.

Dem Zoologen, sobald er seinen Blick über den Bereich heutiger Geschöpfe auf die fossilen ausdehnt, bleibt ein kleiner Theil des thierischen Körpers zur Beurtheilung offen; nur Skelet und Gebiss; glücklicher Weise zwar gerade diejenigen Theile, an welchen die organische Form am schärfsten ausgeprägt ist, so scharf, dass man sich so ziemlich gewöhnt hat, sie als wirklich starr und permanent zu betrachten. Nichts desto weniger hat sich mir im Verlauf meiner osteologischen Arbeiten, namentlich während der durch Jahre fortgesetzten Manipulirung der grossen Knochenmassen aus den Pfahlbauten kein Eindruck lebhafter aufgedrängt als der, dass auch diese scheinbar formfesten und grossentheils aus unorganischen Stoffen aufgebauten Theile des Thieres, das einzige Object der Palæontologie, in keinem Moment des Lebens als starr und unorganisch betrachtet werden dürfen. Auch diese Formen haben ihre Geschichte und verändern sich unablässig, schneller in der Jugend und während des Wachsthums, langsamer und unmerklicher nach Abschluss des letztern oder vielleicht schon nach dem Eintritt der Geschlechtsreife, welche wohl bereits die Metamorphose verlangsamen mag. Zu jeder Zeit des Lebens ist also die Form des Knochens oder die Structur einer Zahnoberfläche eine andere, allein zu jeder Zeit ist sie auch herzuleiten von frühern Zuständen und bildet den Boden und Ausgangspunkt für spätere; die blosse augenblickliche Form, wie sie das Auge auffasst, belehrt uns also jeweilen nur über eine kurze Zeitspanne aus der Geschichte des Thieres, und bevor wir dessen Merkmale im vollen Umfang kennen, ist es, wenigstens beim Säuge-

thier, unerlässlich, mindestens zwei geschlechtlich verschiedene Thiere von ihrer Jugend bis ins Alter untersucht zu haben. Wie wenig entsprechen aber unsere Arbeiten dieser ganz primitiven Forderung! Wie unvollständig sind meistens unsere Sammlungen in dieser Rücksicht selbst für lebende Thiere! Und wie viel ärmlicher sind erst unsere Kenntnisse über die fossilen Thiere! Man muss bekennen, dass eine grosse Anzahl nicht nur älterer osteologischer Arbeiten an lebenden und die meisten palæontologischen Arbeiten Knochen und Gebiss nicht als organische Produkte, sondern als Crystalle, als formenstarre Gebilde beurtheilten, und dass wir somit unsere Urtheile zumeist nur auf eine momentane Phase des Thieres gegründet haben.

Allein auch diese bescheidene Forderung, doch die zwei Individuen, welche nöthigenfalls die sogenannte Species constituiren könnten, nicht nur in Einem Lebensmoment zu kennen, würde in den meisten Fällen nur zu einem geringen Theil die billigsten Ansprüche der Zoologie erfüllen, so lange nicht das räumliche Moment dieses Formenwechsels, allerdings in letzter Linie nur ein Derivat des zeitlichen Momentes, mit ins Auge gefasst wird. Vermöchten auch, unter Säugethieren, zwei Individuen als Stammeltern wirklich eine sogenannte Species, ich will lieber sagen eine Familie zu *constituiren*, so *repräsentiren* sie dieselbe nur noch und nur theilweise, sobald die Anzahl der Individuen sich mehrt, und um so partieller, je mehr diese Zahl zunimmt und sich über einen grössern Raum zerstreut. Wie ganz anders wird zum Beispiel die Beschreibung des Büffels auch nur in einer einzigen Altersstufe ausfallen, je nachdem wir sie, wie Cuvier noch thun musste, auf wenige Schädel von demselben oder nahezu demselben Heimathsorte gründen, oder aber, wie es jetzt doch schon möglich ist, auf vielleicht 50 oder 100 Schädel aus verschiedenen Punkten seines Verbreitungsgebietes. Belege zur Nachwei-

sung der unerwartet grossen Tragweite so verschiedenen Verfahrens fehlen mir keineswegs.

Alle diese billigen Forderungen konnten aber bisher nur sehr unvollständig erfüllt werden, und der unausbleibliche Erfolg davon bestand darin, dass jede Schädelform oder Knochengestalt, jedes Zahngepräge als vollgültiger Stempel für ein ganzes Thier, ja für eine ganze sogenannte Species taxirt und somit eine weit grössere Anzahl von Gestalten der nemlichen Theile übersehen wurde, welche mit in die Geschichte des gleichen Thieres fallen konnten, vielleicht auch solche, welche gerade die wichtigsten Schlüsse über Beziehung zu andern Formenreihen hätten bieten können.

Wollen wir billig sein, so müssen wir Alle, auch die wir selbst gelegentlich neue Thierspecies auf Boden eines einzelnen Zahnstückes in die Litteratur einführten, bekennen, dass dies — sei der Ausdruck noch so hart — Eintags- und Localspecies bleiben, so lange wir nur Einen Moment aus der Geschichte eines einzigen Individuums unserer Beschreibung zu Grunde legten. Und sollte gar so unvollständige Kenntniss uns berechtigen, über Aehnlichkeiten und Verwandtschaften, über formelle oder historische Beziehungen zu andern Thiergruppen gleich endgültig abzusprechen? Nur die gesammte Geschichte des Skelets und des Gebisses kann uns über den Formeninhalt des Individuums belehren; und überall, wo wir dieser Aufgabe nicht entsprechen konnten, werden auch unsere Schlüsse nur provisorische Geltung haben, wenn auch zuzugeben ist, dass in vielen Fällen, bei benachbarten Organismen, Erfahrungen an einer gut bekannten Formenreihe mancherlei Schlüsse auf unvollständiger bekannte andere gestatten und so Lücken directer Beobachtung durch Analogie auszufüllen erlauben können.

Allein dieselbe Betrachtungsweise führt uns mit logi-

scher Consequenz noch einen guten Schritt weiter. Uebersehen wir die ganze niemals völlig ruhende Metamorphose eines Individuums, so drängt sich die Frage auf, ob denn dieser Formenwechsel mit dem Tod des Individuums wirklich sein Ende erreicht, d. h. ob er in der zweiten Generation sich innerhalb derselben Grenzen bewegt und so auch in fernern Producten nicht aus dem anfänglichen Kreis hinaus kömmt?

Hiegegen sträubt sich nicht nur Angesichts des mannigfachen Formenwechsels Eines Individuums unsere Logik, sondern auch die Erfahrung spricht direct dagegen.

Einerseits beginnt ja die neue Entwicklungsbahn niemals an demselben Punkt, wie die durch den Tod jetzt abgeschlossene, sondern höchstens an einem ähnlichen Punkt. Und wie verschieden sind, wenn wir uns nur in unserer eigenen Familie umsehen, die auf verschiedenen Punkten des Lebens der Eltern erzeugten neuen Generationen; wie mannigfaltig die äussern Einflüsse, welche diese neu angebahnten Entwicklungslinien noch nachträglich bald so bald anders modificiren. Identität successiver Generationen ist also absolut unmöglich und grosse Aehnlichkeit sehr unwahrscheinlich. *Nathusius* hat zuerst auf ein ganzes weites Gebiet von Einflüssen aufmerksam gemacht, welches innerhalb eines relativ engen Rahmens im Stande ist, die einzelnen Producte einer Familie („Species") zunächst an Hausthieren intensiv zu modificiren. Es sind dies die durch Haltung, Nahrung, Arbeit, Clima bedingten Modificationen sowohl der geschlechtlichen Frühreife und Spätreife der Eltern, als der schnellern und langsamern Entwicklung der Frucht (Trächtigkeitsdauer), wodurch an Schafen, Pferden, Schweinen sehr erhebliche Modificationen der Entwicklungsbahn erzielt werden, [1]) theils durch Vererbung, theils durch

---

[1]) Zoolog. Garten III, 104. V, 236 und vor allem in den Vorstudien zur Geschichte der Hausthiere 95—109.

Erwerbung, Modificationen, die sich auf alle Theile des Körpers, Ernährungsorgane, Muskulatur, Hautdecken, Skelet, Gebiss erstrecken. Und alles, was Nathusius mit gründlichen Belegen an Hausthieren nachweist, findet doch unbestreitbar — wenn auch auf grössern Raum- und Zeitstrecken — Anwendbarkeit auch auf wilde Thiere, und führt zu dem auf organischem Gebiet zwar aller Einsicht nach a priori postulirbaren, allein dennoch bisheriger Schulansicht vollkommen entgegengesetzten Satz, dass unter Thieren Gleiches niemals Gleiches erzeugt.

Allein auch die Erfahrung spricht selbst an wilden Thieren des directesten gegen die Starrheit der organischen Form. Es ist geradezu unmöglich, zwei vollkommen gleiche Knochen oder Zähne von durch Abstammung möglicherweise von einander abhängigen Thieren zu finden. Verglich ich in den ausgedehnten Knochensammlungen, welche mir die Pfahlbauten lieferten, 20, 30 gleichnamige und gleich grosse, auch anscheinend gleich alte Knochen, z. B. vom Hirsch, vom Reh, vom Wildschwein, so waren auch die sonst am meisten ausgesprochenes Gepräge tragenden Gelenkköpfe oder Gelenkflächen niemals unter sich ganz gleich, und ebenso variren die Gebisse. Allerdings innerhalb so enger Grenzen, dass es selten schwer fiel, das Genus oder die Species, dem diese Theile angehörten, zu erkennen und mit ähnlichen Theilen heutiger Thiere zu parallelisiren. Nichts desto weniger ergaben sich dabei allerlei kleine Modificationen, welche den aus den Pfahlbauten entnommenen Objecten eigenthümlich schienen, wie namentlich im Gebiss der wilden Fleischfresser markirteres, schärferes Gepräge, feinere Spitzen, schärfere Kanten; und auch in den Skelettheilen drängten sich solche Wahrnehmungen auf, die nur aus Mangel an gleich reichlichem Material für heutige Thiere nicht so weit geführt werden konnten, als es wünschbar war. (S. Fauna der Pfahlbauten Pg. 20—23.)

Es geht daraus zum mindesten hervor, dass alles, was an organischen Geschöpfen als charakteristische Form gilt, nur von relativem Werth ist und innerhalb gewisser Grenzen schwankt; allein es fragt sich, ob dieser Grenzkreis ein geschlossener ist, oder ob er nicht derartiger Erweiterung fähig ist, dass sich innerhalb seines Umfanges kleinere Gruppen von jenem compacten Gefüge bilden können, welches wir mit dem bisherigen Ausdruck Species zu bezeichnen pflegten, oder, um ein üblicheres Bild zu gebrauchen, ob nicht von einem Punkte aus verschiedene Formenlinien sich abzweigen können, deren schliessliche Ergebnisse so weit von einander abstehen, dass nur eine Rückkehr zu dem gemeinsamen Ausgangspunkt ihre Stammverwandtschaft ans Licht bringt.

Für die huftragenden Säugethiere glaube ich dies des bestimmten bejahen zu können.

Es liesse sich dabei erwarten, dass in der Regel bestimmte Formengruppen um so mehr als solche Knotenpunkte sich herausstellten, als sie einer frühern historischen Periode angehörten, und in der That ist schon mehrfach auf solche „Collectivtypen" unter Fossilien hingewiesen worden. Man könnte daraus den Schluss ableiten, dass diese Spaltung älterer Formen in verschiedene spätere durch eine Art mechanischer Theilung vor sich ginge, und dass somit die successiven Existenzbedingungen die Elasticität der Familienmetamorphose stets verringert, ihren Formenreichthum stets geschmälert hätten.

Allein ein solcher allgemeiner Schluss wäre so unrichtig, als wenn wir aus der Nothwendigkeit der Vertheilung des Erbthums des Vaters schliessen wollten, dass seine Nachkommen immer ärmer werden müssten; er würde die Arbeit der letztern ausser Betracht lassen. Auch entsprechen die Thatsachen einer solchen Anschauung nicht; wenigstens führen mich meine Erfahrungen zu der Ansicht,

dass neben heutigen Formengruppen, welche allerdings als terminale Blüthen eines gemeinsamen Stammes erscheinen, wieder andere, der Gegenwart ebenfalls noch angehörige Arten aufzuweisen sind, welche offenbar wieder Stoff zu reichlicher neuer Verzweigung enthalten. So finden sich auf einer und derselben Wurzel stabile oder conservative Linien, auf welchen äusserst wenig Modificationen während langer Zeiträume erkennbar sind, ferner Linien, die zur terminalen Zerspaltung und Ausgipflung neigen, mit Schlussformen, über welche hinaus eine fernere Entwicklung nicht leicht denkbar ist; endlich progressive Linien, gewissermassen fruchtbare Knotenpunkte, aus welchen von neuem ein Reichthum manchfaltiger Sprossen erwartet werden kann. Ich möchte diesen verschiedenen Categorien den Namen *stabiler*, *terminaler* und *fertiler* Typen geben. Allein neben allen diesen progressiven Formen giebt es offenbar auch *regressive*, welche gewissermassen durch eine Art retrograder Metamorphose nicht neuen Inhalt bieten, sondern als Rückkehr zu früheren Etappen zu taxiren sind; sie machen den Eindruck, auch terminal zu sein, d. h. die Fähigkeit neuen Auflebens verloren zu haben.

Es braucht nach diesen Aeusserungen, wofür die Belege beizubringen ein Hauptaugenmerk der hier angezeigten Arbeit sein wird, nicht besonders betont zu werden, dass mir die bisher so allgemein stillschweigend angenommene Ansicht, als ob die sogenannten Species heutiger Zoologie Thierfamilien wären, welche, wenn auch noch so ausgedehnt und zahlreich durch ähnliche Individuen nach Raum und Zeit vertreten, dennoch solche Formverwandtschaft ihrer Vertreter böten, dass sie verdienten, unter speciellem Namen jeweilen auf einen besondern, den Produkten ähnlichen Ursprung zurückgeführt zu werden, je länger je mehr unhaltbar erscheint. Dass es Gruppen giebt, welche für eine beschränkte Zeit und in begrenztem Raum eine solche

Collectivbezeichnung verdienen, wird damit nicht im mindesten in Abrede gestellt; vielmehr wird es immer eine der wichtigsten Aufgaben der Zoologie bleiben, solche Collectionen wohl zu untersuchen und zu charakterisiren; allein dass ganze Reihen heutiger „Species" unter sich und mit fossilen in collateraler oder directer Blutsverwandtschaft stehen müssen, hat sich mir gerade durch die Untersuchung der Wiederkauer wieder so nachdrücklich aufgedrängt, dass ich gestehe, den Ausdruck der Species im bisherigen Sinne des Wortes selbst für Säugethiere nicht mehr anwendbar zu finden; es ist dies ein Begriff von durchaus relativem Werth, und der Nachweis von Uebergängen einer solchen Collection in die andere kann nicht nur selbst an Säugethieren schon jetzt mancherorts geleistet werden, sondern solche Belege werden sich namentlich in gleichem Maasse häufen, als unsere bisher ausserordentlich ärmlichen Sammlungen sich vervollständigen werden. Gelänge es uns heute schon, sämmtliche in den Museen aufgehobenen Schädel des indischen Büffels, die sich sicherlich in Europa auf keine 200 belaufen, an Einem Ort zu vereinigen, so würde die osteologische Beschreibung dieses Thieres sehr verschieden von den bisherigen Schilderungen ausfallen und diese sogenannte Species eine Breite gewinnen, welche von dem Bild, das wir gewohnt sind, uns von ihr zu entwerfen, sehr abweichen würde. Allerdings würde auch eine so grosse Collection vielleicht keinen einzigen Schädel enthalten, welcher es zweifelhaft lassen könnte, ob er von einem Thier des asiatischen oder von der in Africa ursprünglich einheimischen Familie der Büffel stammt. Allein da wir wissen, dass Büffel wenigstens in Asien seit der Miocenzeit lebten und in jüngern Perioden auch in Europa nicht fehlten, vermögen dann die zwei oder drei wohl erhaltenen Schädel, die wir überhaupt von fossilen Büffeln besitzen, den Schluss zu rechtfertigen, dass niemals eine Form exi-

stirt habe, von welcher beide Familien, die asiatische und die africanische, abstammen? Wir dürfen wohl darauf zählen, dass unsere Nachfolger, wenn sie ihre weit vollständigern Sammlungen prüfen werden, über unsere jetzigen Schlüsse betreffend die Formgrenze der Species ähnlich urtheilen werden, wie wir über unsere Vorgänger, welche so gewissenhaft eine Menge von Larvenformen als ebenbürtig in die Reihen erwachsener Crustaceen, Mollusken, Radiaten, welche aus jenen entstanden sind, aufnahmen. Sie werden die Treue der Arbeit anerkennen, aber sich sagen, dass dies Eintagsarbeiten waren. Ein Vorwurf kann uns daraus nicht gemacht werden, so viele Eintagsspecies namentlich unter den Fossilien gemacht zu haben, allein ein Vorwurf würde uns treffen, wenn wir nicht alle uns zugänglichen Hülfsmittel benutzten, um die offenbar sehr lückenhaften Kenntnisse, die wir über diese Species haben, zu vervollständigen. Lernen wir vorerst nur das Individuum als ein *lebendes* Wesen beurtheilen, das seine Jugend hat und wächst und altert, so wird uns dies geneigter machen, auch auf Jugend, Wachsthum und Alter von Familien, denn einen andern Namen wage ich den Collectionen ähnlicher Individuen nicht zu geben, aufmerksam zu sein und die Begriffe von Species und Genus auf den engen Werth zurückzuführen, der ihnen in der Natur zukömmt.

Ohne diese Begriffe, welche für die mechanische Systematik immerhin ihren Nutzen behalten werden, zu verbannen, wird es doch nur nützen können, wenn wir sie unbedingt dem allein natürlichen Begriff der *Familie* unterstellen und uns an die freilich nicht kleine Arbeit wagen, die zahlreichen Species und Genera unserer zoologischen und palæontologischen Cataloge in Familien zu vereinigen, d. h. in Gruppen, die den Stempel der *Blutsverwandtschaft* an sich tragen, abgesehen vom Wohnort und der Epoche, in welchen sie uns bekannt geworden sind.

Worin liegt aber dieser Stempel der Blutsverwandtschaft? Offenbar in dem gemeinsamen Eigenthum aller Individuen der Familie. Dieses aufzusuchen wird daher der Weg sein zur Erkennung der letztern. Von dem Besitzthum des Individuums, das im Allgemeinen aus Stoff, Form und dem unbekannten lebendigen Agens, Kraft, sei es physischer oder psychischer Art, besteht, ist das letzte leider bei dem Thier unserer Beurtheilung fast ganz entzogen; der Stoff ist, was oft vergessen wurde, fast ausschliesslicher Besitz des Individuums, da nur der kleine Antheil Erbthum genannt werden kann, den es den Eltern und vornehmlich der Mutter verdankt; allein auch von der Form gehört offenbar ein Antheil dem Individuum, ein anderer aber der Familie. Zur Ausscheidung beider Theile wird sich unser schwaches Auge an Theile mit möglichster Ausprägung der Form halten müssen. Und allerdings hat bis jetzt fast kein Körpertheil bessere Dienste geleistet, als das Skelet und das Gebiss, von ersterem vornehmlich der Schädel.

Die allgemeinste Anwendnng für natürliche Gruppirung fossiler und lebender Säugethiere bietet unter allen Umständen das Gebiss, nicht nur in Folge seiner directen Abhängigkeit von der Ernährungsart, und in weiterer Linie von allen möglichen Lebensbedingungen, sondern, wenigstens bei Diphyodonten, auch in Folge seiner noch so wenig beachteten directen Uebertragung — als Milchgebiss — von ältern auf jüngere Individuen.

Ohne auf diesen Gegenstand, den ich, wie das Gebiss der Wiederkauer im Allgemeinen, einlässlich schon in meinen Beiträgen zur Kenntniss der fossilen Pferde (1863) besprochen habe, hier speciell zurückzukommen, wiederhole ich nur, dass auch meine seitherigen Untersuchungen mir die Ueberzeugung bestärkten, dass das Milchgebiss, wenn auch nicht gerade das unmittelbarste, so doch das formell

am sichersten zu beurtheilende Besitzthum ist, das direct von einer Generation auf die andere vererbt wird.

Ueberall, wo wir uns hinwenden, bildet das Milchgebiss gewissermassen das gemeinsame Budget für das definitive Gebiss, und zeigt uns ein Gepräge, das dann von letzterem zu speciellen Zwecken verwerthet und modulirt wird; die hintern Milchzähne bieten jeweilen ein Vorbild für die Molarzähne, die vordern Milchzähne für die Præmolaren. Die Umprägung ist dabei eine sehr unerhebliche bei Ungulata imparidigitata, eine weitgehende bei Paridigitata, wo schliesslich — weniger bei Wiederkauern, deutlich bei Non Ruminantia — ein ganz amphivores Gebiss erzielt wird, zusammengesetzt aus herbivoren Molaren und carnivoren Præmolaren.

Allein nicht nur deutet uns das Milchgebiss den Entwurf an, nach dem dann die auf bestimmtere und beschränktere Ernährungsart angewiesenen definitiven Zähne auch typischer umgeprägt werden, sondern es ist unverkennbar, dass das Milchgebiss seinen Typus nicht durch Neubildung, sondern durch Erbthum erhält; denn durchweg bildet es eine Erinnerung an Stammformen. Das Milchgebiss erscheint so als Erbthum der Voreltern, als *Familieneigenthum* im vollen Sinne des Wortes, das definitive Gebiss als Erwerb und Ergebniss der speciellen Ernährungsbedingungen, und somit als Besitzthum kleinerer Kreise, wie etwa des Genus oder der Species.

Schon a priori lassen sich manche Gründe für eine solche Anschauung geltend machen. Wäre doch ohne dies das so sehr häufige (bald normale, bald gelegentliche) Dasein der Milchzähne, die niemals zur Function gelangen, ein physiologisches Räthsel und die Art seines Gepräges ein Zufall. Warum übertragen denn nicht in solchen Fällen, wo Milchzähne ausfallen, bevor sie arbeiteten, die Eltern gleich ihr definitives Gebiss an die zweite Generation?

Warum überhaupt das Milchgebiss, das die Eltern selbst in den meisten Fällen zur Zeit der Zeugung nicht mehr besitzen? Weist dies nicht so gut wie die andere Schädelform des Jungen, die niemals durch physiologische Gründe erklärbar sein wird, auf ein weites Zurückgreifen, in der Eibildung, nach einem unveräusserlichen und einer unbegrenzten Wiederholung fähigen alten Besitzthum, das mit ausserordentlicher Beharrlichkeit continuirlich von Generation an Generation nach Art der Parthenogenese sich vererbt und gleichsam den organischen Faden bildet, um welchen herum sich dann der Erwerb jedes Individuums, sobald es selbstständig geworden ist, gruppirt, und zwar, wie eben gezeigt wurde, wirklich in unabhängiger Weise, das heisst niemals mit vollständiger Wiederholung der Form der Eltern?

Allein auch empirische Belege sprechen für diese Anschauung. Ich habe in der oben erwähnten Schrift schon eine Anzahl von Fällen beschrieben, wo wirklich das Milchgebiss die Form älterer Stammformen wiederholt, und ich zweifle nicht, dass sich zu diesen Beispielen bei weiterer Untersuchung noch fernere finden lassen. Die mir gegenwärtig bekannten sind folgende (vergl. fossile Pferde pag. 36—39, 57, 71, 74—77, 95, 101, 126): *Dichodon*, *Anoplotherium*, *Dichobune* vererben ihr Milchgebiss an das heutige Genus *Tragulus* und *Hyemoschus*. Das definitive Gebiss der *Palæochæriden* erscheint wieder im Milchgebiss

[1]) Dass das Milchgebiss nicht einziger Familienbesitz ist, wird Niemand bezweifeln, allein bis jetzt würde es schwer fallen, ein zweites Beispiel von so greifbarer Selbstständigkeit aufzuweisen; höchstens etwa das primitive Haarkleid; wie denn Zähne und Haare, neben formlosen Knochenbildungen, auch die häufigsten Ingredienzen von jenen parthenogenetischen Bildungen sind, die man bei den Säugethieren mit dem Namen Ovarialcysten zu bezeichnen pflegt.

von *Dicotyles.* Das Milchgebiss von *Equus Caballus* steht dem Gebiss von *Equus fossilis* näher, als sein Ersatzgebiss, und wiederum bildet das Milchgebiss von *Equus fossilis* einen Nachklang an das Gebiss von *Hipparion*, und dieses selbst greift in seinem Milchgebiss zurück auf *Anchitherium.* Einen ähnlichen Fall machte schon früher *Leidy* leider ohne speciellen Nachweis bekannt, indem sein Genus *Merychippus* in der Jugend mit dem Gebiss von *Anchitherium*, im erwachsenen Zustand mit *Equus* übereinstimmen soll. Auch ist kein Zweifel, dass sich solche Erinnerungen bis in die *Palæotherien* und *Paloplotherien* zurückführen lassen, und ein ähnliches Verhältniss besteht bekanntlich zwischen *Mastodon* und *Elephas.*

Eine Formulirung eines Gesetzes wäre bei so isolirten Erfahrungen, die überdies schon jetzt mancherlei Schattirungen zu bieten scheinen, sehr verfrüht und unklug. Immerhin geht schon aus diesen nur durch glückliche Zufälle vermehrbaren Thatsachen hervor, dass uns die Merkmale des Milchgebisses wohl durchweg richtiger Wegweiser sein werden zur Verfolgung der gegenseitigen Beziehungen von Säugethiergruppen, oder zur zoologischen Synthese, während das definitive Gebiss stets eine der stärksten Stützen der Speciestrennung oder der Analyse bieten wird. Das Milchgebiss ist der *conservative*, das definitive Gebiss der *progressive* Antheil des individuellen Zahnsystemes; jenes ist grösserntheils *Erbtheil*, dieses grösserntheils *Erwerb.*

Das Studium der Schädelform, vielleicht selbst anderer Theile, wird ähnliche Unterscheidungen ererbter und erworbener Merkmale dereinst sicher auch am Skelet durchführen lassen, wovon später.

Verwenden wir nunmehr die Merkmale des Gebisses, um den Wiederkauern ihre richtige Stellung unter den übrigen Hufthieren anzuweisen, so ergeben sich auch schon aus der mehrerwähnten frühern Arbeit mehrere leitende Sätze.

1. Dass die *Ungulata imparidigitata* das vollständigste Gebiss besitzen, indem bei ihnen alle Zähne des ganzen Lebens annähernd gleich reichen und überdies den nach unsern Kenntnissen überhaupt möglichen Gehalt an einzelnen Theilen des Hufthierzahnes haben, d. h. sein Budget erschöpfen. Es sind daher Milchzähne ziemlich gleich beiden Gruppen definitiver Zähne, was sich allgemein ausdrücken lässt durch die Formel: D = P = M. So viel das Gebiss urtheilen lässt, drücken also hier die ererbten Merkmale ihren Stempel auch dem unabhängigen Theil des Individuums auf. Unter allen Hufthieren ist somit diese Gruppe die conservativste, die stabilste.

2. Bei allen anderen Hufthieren zeigen nur die Molaren den vollen Zahngehalt; und bei *Ruminantia* auch die Milchzähne, wenigstens die hintern derselben (D = M); während die Præmolaren nur reducirten Molaren gleichen (P < M).

3. Bei *Ungulata paridigitata non ruminantia*, mit Einschluss der Wiederkauergenus *Tragulus* und *Hyemoschus*, ist nur der hinterste Milchzahn D1 = M, während alle vordern wenigstens des Vorjochs, ja selbst des Nachjochs von Molaren entbehren, so dass sie zuletzt auf deren Aussenwand beschränkt sind; und dieselbe Verarmung zeigen die Præmolaren (D und P < M); es ist dies ein Uebergang zu dem Gebiss der Carnivoren, denn dieselbe Verarmung, die an den Omnivoren nur an D und P erfolgt, findet sich bei Carnivoren nun auch an den Molaren ein.

Schon dieses merkwürdige Verhalten, dass das Ersatzgebiss an typischen Zahnelementen reicher ist, als das Milchgebiss, würde bei der natürlichen Voraussetzung, dass die reichsten Zahnformen auch die ältesten sein werden, auf die Vermuthung führen, dass das Milchgebiss der Omnivoren überhaupt schon manchfache Schicksale hinter sich

habe, und somit vielleicht unter Hufthieren diese Gruppe die historisch älteste sein möchte.

Das Unterkiefergebiss folgt im Allgemeinen den oben am Oberkiefer geschilderten Modificationen. Bei *Imparidigitata* verhält sich wieder D = P = M. Bei *Paridigitata Ruminantia* liegen die Milchzähne in Bezug auf Ausbildung in der Mitte zwischen Molaren und Præmolaren (M > D; D > P). Bei *Omnivoren* nebst *Tragulus* ist ebenfalls D und P < M.

Allein auch abgesehen von diesen allgemeinen Sätzen von einstweilen mehr theoretischem Werth lassen sich aus der speciellen Verfolgung des Zahnbaues eine Menge practischer Schlüsse über das Verhältniss der einzelnen Familien unter sich ableiten, welche ich auch schon an dem erwähnten Ort Pg. 86 in ein Tableau zu formuliren suchte, an dem ich seit zwei Jahren noch keine wesentliche Veränderung vorzunehmen mich veranlasst finde, und das ich daher hier wenigstens zum Theil wiederhole, für die Belege dorthin, sowie auf die hier eingeleitete Specialarbeit über Wiederkauer verweisend. In vertikaler Reihenfolge sind hier diejenigen heutigen Familien von Wiederkauern mit den unmittelbar benachbarten andrer Hufthiere geordnet, welche nach ihrem Zahnbau mehr oder weniger unterscheidbare Gruppen bilden; und ihnen voraus gehen jeweilen diejenigen Genera, welche sich ebenfalls nach dem Zahnbau als Mutter- oder Stammformen der heutigen ausweisen. Es ist begreiflich, dass hier nur einzelne Genera genannt werden konnten, da nur von wenigen fossilen Formen das Gebiss so vollständig bekannt ist, um seine Beziehungen zu demjenigen heutiger Thiere ausreichend beurtheilen zu können. Auch die vertikale Anordnuug der heutigen Familien ist nur der Einfachheit halber adoptirt worden, obwohl ich weit davon entfernt bin, zu glauben, dass alle gleich weit gediehene Derivate ihrer Stammformen

seien und daher in historischer Reihenfolge Eine Colonne zu bilden verdienten.

			Equina.
		Oreodon	**Camelina.**
	Anoplotherium	*Chalicotherium*	**Cavicornia.**
		Bramatherium *Sivatherium*	**Giraffina.**
Dichobune		*Palæomeryx.*	**Cervina.**
	Xiphodon	*Amphitragulus* *Dorcatherium*	**Moschina.**
	Dichodon	*Cainotherium* *Microtherium* *Oplotherium* *Pœbrotherium*	**Tragulina.**
		Agriochœrus *Anthracotherium*	**Dicotylina.**

Wie man sieht, unterscheidet sich diese dem Zahnbau entnommene Gruppirung von der bisher mit andern Hülfsmitteln etwa versuchten hauptsächlich darin, dass die hornlosen Wiederkauer in zwei Grenzgruppen zerfallen, von welchen die eine nach den Imparidigitata, die andere zu den Omnivora überführt. Dass *Dichobune* nicht letzte Stammform sein könne, sondern dass hinter ihr noch eine ganze Menge primitiverer stehen, wurde einlässlicher a. a. O. berührt.

Allein auch innerhalb der *Cavicornia* an sich führt dieselbe Methode noch zu weitern Resultaten. Es ergiebt sich, dass im Allgemeinen das Gebiss der Antilopen eine Art von Mutterlauge bildet für die übrigen Hohlhörner. Sie zerfallen nämlich in zwei Gruppen:

1. Antilopen mit dem Gebiss vom Gepräge der **Ovina** und **Caprina**:

   Hieher gehören alle Gazellen (*Saiga*, *Antilope*, *Gazella*, *Cervicapra*), alle Springböcke (*Cephalophus*,

Oreotragus, *Tragulus)*, alle Ziegen-Antilopen *(Strepsiceros*, *Capricornis*, *Rupicapra*, *Antilocapra)*.

2. Antilopen mit dem Gebiss vom Gepräge der **Bovina**:
   a. Ohne accessorische Säulen: *Catoblepas*, *Bubalis*, *Alcelaphus* z. Theil, *Oreas*, im Allgemeinen Gray's Wüsten-Antilopen.
   b. Mit accessorischen Säulen: *Damalis*, *Adenota*, *Kobus*, *Aegoceros*, *Oryx*, *Addax*, *Tragocamelus*, also ungefähr Gray's Hirsch-Antilopen.

Die übrigen Hohlhörner lassen sich nach dem Zahnbau nur in zwei Gruppen, die eben genannten Tochtergruppen der Antilopen bringen, in die *Ovina* und die *Bovina*; und unter letztern lassen sich ferner, immer an der Hand desselben Hülfsmittels, drei Gruppen unterscheiden, Büffel, Bisonten und Rinder (*Bubalina*, *Bisontina*, *Bovina* sensu str.), welche letztern dann wieder zerfallen könnten in *Bibovina* und *Taurina*.

Ein zweites wichtiges Criterium für alle hier angedeuteten zoologischen und palæontologischen Zwecke bietet der *Bau des Schädels*.

Ich habe in der hier einzuleitenden Arbeit die craniologische Untersuchung absichtlich vollkommen unabhängig vom Gebiss durchgeführt, es dem Erfolg überlassend, ob die Ergebnisse zusammenstimmen würden. Immerhin war dieser Theil der Arbeit deshalb schwieriger, weil nicht nur der erwachsene Schädel nicht einen Ersatz, sondern nur eine Umprägung des fötalen darstellt, sondern noch mehr deshalb, weil wahrhaft verschiedene Verhältnisse der Schädelstructur innerhalb der gesammten Gruppe der Wiederkauer überhaupt gar nicht vorkommen, sondern alle die zahlreichen und für das Auge so auffälligen Schädelgestaltungen nur auf relativer Ausdehnung einzelner Knochen innerhalb derselben Verbindungsgesetze beruhen; verschiedener Schädelbau kommt also nicht vor, nur manchfaltige

Schädel*physiognomien.* Allein auch hier, wie im Gebiss, lässt sich nichts desto weniger nachweisen, dass der Fötal-Schädel irgend eines Wiederkauers im Allgemeinen eine Art gemeinsames Budget oder eine Mutterlauge darstellt, aus welcher mit dem Wachsthum auf einzelnen Bahnen schliesslich auffallend verschiedene Altersformen herauscrystallisiren. [1])

Von dieser Grundform, deren Hauptmerkmal in dem relativen Antheil besteht, welchen Frontale, Parietale und Occipitale an der Bildung der Gehirnkapsel nehmen, entfernen sich im Allgemeinen am wenigsten die Antilopen und die Schafe, mehr die Büffel, noch mehr die Bisonten, am meisten die Rinder. Auch in dieser Beziehung müssten somit die Rinder als ein spätes, ja selbst als das späteste Produkt der Metamorphose gelten, wenn überhaupt, was durchaus nicht a priori angenommen werden muss, organische Geschichte mit der palæontologischen Geschichte parallel laufen oder vielmehr congruent sein sollte; allein auch hier erweist sich bei Hinzuziehung der relativ noch sehr wenig zahlreichen fossilen Formen, dass auf einzelnen Linien die Metamorphose sehr rasch, auf andern sehr langsam vor sich ging, so dass wir in frühen Epochen, wie noch in der Gegenwart, neben jugendlich gebliebenen Formen auch terminale oder Altersformen antreffen. Immerhin lassen sich auch an der Hand der Physiognomie des Schädels Stammlinien verfolgen, welche oft mit wunderbarer Consequenz von heutigen auf sehr alte, einer sehr entlege-

[1]) Ob dereinst der Primordialschädel ähnlich dem Milchgebiss als Familienerbthum sich herausstellen möchte, aus welchem und um welches sich der individuelle Erwerb aufbaut, ist eine Frage, welche mir der Untersuchung sehr werth scheint, zu deren Beantwortung aber nicht nur die jetzigen Kenntnisse nicht hinreichen, sondern überhaupt die fossilen Thiere leider niemals Anhaltspunkte bieten werden.

nen Zeit angehörige Formen hinführen. Und auch hier kann man sich nicht dem Eindruck verschliessen, dass neben dem *stationären* oder *conservativen* Moment der *Vererbung der Form* auch das *progressive* oder *metabolische* der *Erwerbung* eine grosse Rolle spielt. Einheit des physiologischen Vorgangs der Entwicklung, direkte und virtuell unbegrenzte Continuität der Individuen bis in entlegene geologischr Epochen, ununterbrochene Abhängigkeit aller organischen Thätigkeit von äussern Bedingungen des Lebens scheinen auch hier die wesentlichen Momente zu sein, welche dem unablässig fortdauernden Walten organischer Kraft innerhalb eines bestimmten Planes doch solchen Formenreichthum verlieh.

Auch in Bezug auf den Schädelbau bilden die *Kameele* einerseits, die *Tragulus*-Arten andrerseits offenbar Grenzformen, welche sich dort an die Pferde, hier an Dicotyles anschliessen, und zwischen welchen alle übrigen Wiederkauer inne liegen.[1]) Und auch hier erweisen sich, obwohl die fossilen Wiederkauer nur sehr unvollständig mit in den Kreis solcher Untersuchung gezogen werden können, manche derselben, wie z. B. *Oreodon*, *Anoplotherium* etc. als Collectivwurzeln, mit welchen indes manche lebende Formen und gerade *Camelus* und *Tragulus* so nahe verwandt sind, dass man sie auch in dieser Rücksicht lebende Fossilien nennen möchte.

Unter dem übrigen Heer von Wiederkauern bilden dann zunächst die *Hohlhörner* und die *Geweihträger*, letztere mit

---

[1]) Eine Berechtigung, die Camelina und die Tragulina in Eine Gruppe zu vereinigen, könnte höchstens daraus abgeleitet werden, dass sie beide noch wenigstens ein, vielleicht selbst zwei gemeinsame Merkmale besitzen, welche beide als altes, ja sehr altes gemeinsames Erbthum der Wiederkauerfamilie überhaupt zu beurtheilen sind, die Anwesenheit von Caninen und die Abwesenheit von Hörnern.

Einschluss von *Giraffa* und *Moschus*, berechtigte osteologische Abtheilungen.

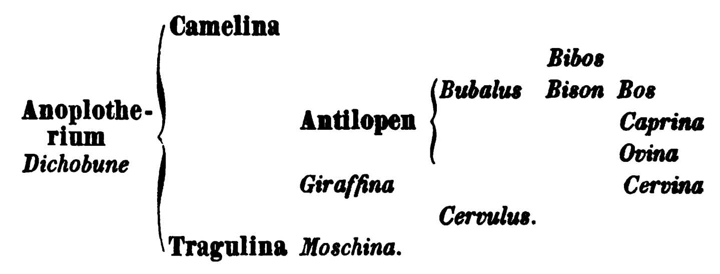
Unter den *Hohlhörnern* lässt die Schädelbildung noch mehr als das Zahnsystem die *Antilopen* als einen Grundstock erkennen, von welchem als einer sehr breiten und mit den Geweihträgern auf einzelnen Punkten fast continuirlichen Basis (Dicranoceros) einzelne Zweige sich bis zu den extremen Formen fortbilden, welche die *Ochsen*, in geringerem Maasse auch die *Schafe* zeigen.

Der Antilopenschädel bleibt dem Bau des fötalen Wiederkauerschädels mit wohl ausgebildetem und horizontal verlaufendem Parietaltheil am treusten, der Rinderschädel entfernt sich davon am weitesten. Noch besser wird diese Gradation markirt durch die relative Ausdehnung des Stirnbeins, das von dem Antilopen- bis zu dem Ochsenschädel in longitudinaler und horizontaler Richtung immer mehr über die benachbarten Knochen das Uebergewicht gewinnt, und sie von der Schädeloberfläche verdrängt und schliesslich selbst überdacht.

Taurus, *Bibos* und *Ammotragus* können als die nach jetzigen Kenntnissen von dem gemeinsamen Jugendtypus am meisten abgewichenen Formen gelten, hauptsächlich zu Gunsten der Ausbildung der frontalen Knochenauswüchse zu Waffen und entsprechender Umbildung des ganzen Occiput, sowie in der vertikalen Ausdehnung des Gesichtes zur Aufnahme ausgedehnter Backzähne.

Das nachstehende Tableau, das aus angedeuteten Gründen weit lückenhafter ausfallen muss, als das auf das Gebiss gegründete, sucht die craniologischen Beziehungen der Wiederkauer darzustellen. Freilich konnte darin sowohl der relative Werth der horizontalen als der vertikalen Distanzen zwischen den einzelnen Gruppen nicht angedeutet werden, und ebenso konnte namentlich dem ungeheuren Gebiet der Antilopen offenbar viel zu wenig Raum in bei-

derlei Richtung angewiesen, noch weniger dasselbe in kleinere Gruppen aufgelöst oder die Brücken angedeutet werden, welche zu benachbarten Gruppen überführen. *Mazama, Dicranoceros, Portax* seien nur genannt als solche Brücken, die zu den Ziegen, Hirschen, Giraffen hinzuweisen scheinen, während wiederum andere Formen, wie *Catoblepas, Oreas, Alcelaphus, Saiga* terminale selbstständige Zweige der Antilopen zu bilden scheinen.



Die Uebereinstimmung dieses, wesentlich nur auf heutige Geschöpfe ausdehnbaren Ergebnisses mit dem durch Vergleichung des Zahnsystemes gewonnenen ist so gross, als die Verschiedenheit des Materiales und des Gesichtspunktes es wünschen liess; da sich, sobald wir in dem auf Seite 319 mitgetheilten Tableau auf die nur künstliche einreihige Anordnung heutiger Gruppen verzichten, ganz gut die hiesige von dieser Rücksicht befreite und nur die organische Metamorphose berücksichtigende Anordnung nach Schädelmerkmalen dort interpoliren lässt.

Wenden wir uns endlich, nach der Fixirung des Ortes, den die **Bovina** in einer natürlichen Anordnung der Wiederkauer etwa einzunehmen hätten, zu ihrer speziellen Untersuchung, so kann ich folgende Merkmale namhaft machen, die zwar auch nur relativen oder gradativen Werth be-

sitzen, allein doch dazu dienen können, Repräsentanten der Bovina als solche zu charakterisiren:

Ausbildung meist seitwärts gerichteter Hornzapfen am hintern Rand des Stirnbeins.

Grosse Ausdehnung des Stirnbeins, in longitudinaler und transversaler Richtung, wodurch schliesslich diese Knochen die hintere Kante der Schädeloberfläche bilden oder gar mit in die Occipitalfläche hinabsteigen wie die Parietalia, sowie sie endlich seitlich die Schläfengruben überwölben.

Vertikale in die Quere gerichtete Hinterhauptsfläche, gebildet durch Occiput, Parietalia und theilweise die Frontalia, mit tiefem seitlichem Einschnitt durch die hintere Oeffnung der Schläfengrube.

Augenhöhle in Folge der seitlichen Ausdehnung der Stirn nicht wesentlich aus dem seitlichen Umriss des Schädels vortretend.

Backzähne massiv, in vertikaler Richtung stark verlängert, säulenförmig, mit cylindrischen Dentinpfeilern, meistens oben und unten mit accessorischen Säulen. Gesichtsschädel in entsprechender Weise in der Höhe ausgedehnt.

Schneidezähne mit breiter, schaufelförmiger Krone, unter sich gleichartig.

Die gradative Ausdehnung dieser Merkmale wird auch die Stellung der einzelnen Formen innerhalb dieses Rahmens bezeichnen, eine Gradation, welche im Allgemeinen sowohl mit der individuellen Entwicklung als — freilich nur in allgemeinen Umrissen — mit der generellen oder im weitern Sinn historischen (geologischen) Metamorphose der ganzen Familie zusammenfällt.

Nur kurz gedenke ich vor Besprechung der einzelnen Formen, die ich in diesen Rahmen der Bovina einreihe, einiger benachbarter Formen, über deren Stellung bei den Bovina Discussionen geführt wurden.

In der Litteratur trifft man auf solche Discussionen bezüglich der Genera *Oreas, Oryx, Portax, Anoa, Catoblepas, Ovibos*. Zweifelhaft erscheinen mir nur die beiden letztern, während Anoa unbedingt innerhalb der Bubalina steht, die übrigen innerhalb der Antilopina.

Catoblepas, von *Thunberg, Forster, H. Smith, Sundevall* zu den Bovina gezählt, hat unzweifelhaft sehr viele Aehnlichkeit mit dem afrikanischen Bubalus brachyceros. Seine Incisiven entsprechen denjenigen der Bovina, allein seine Backzähne stehen den Ovina weit näher als ersteren. Der Schädelbau erscheint als ein Collectivtypus zwischen zwei heutzutage trennbaren Formen, den Büffeln und den Antilopen, oder vielleicht richtiger als eine bis zum Grad der Bubalina modificirte Antilopenform. Jugendliche Schädel und die Untersuchung des Milchgebisses könnten wohl entscheiden, welche Merkmale ältern Rechtes sind. Allein schon der Umstand, dass die Schädel- und Gebissform der Bovina überhaupt als terminal zu beurtheilen sind, spricht sehr zu Gunsten älterer und direkterer Erbschaftsbeziehungen des Gnu zu den Antilopen. Es scheint daher diese Form, statt ein durch Divergenz entstandener Typus, wohl eher ein Ergebniss der Convergenz des Antilopentypus zu demjenigen der Rinder zu sein, allein auf weit rascherem Weg und somit ohne so reichliche Verwischung der mütterlichen Form, wie bei den letztern. Immerhin wird eine unbarmherzige Systematik sich in der Lage befinden, abzuwägen, ob sie das angestammte Erbthum, das nach den Antilopen zurückweist, oder den Erwerb, der zu den Büffeln führt, höher taxiren wolle.

Ovibos ist vornehmlich von *H. Smith* nebst Catoblepas den Rindern eingereiht worden. Es giebt kaum eine Species, an welcher sich so lebhaft erwies, wie excessive geschlechtliche Charaktere — hier die Ausbildung der Hör-

Irrthümern in Beurtheilung der Species führen

können. Während alte männliche Schädel allerdings büffelähnlich aussehen, zeigen weibliche oder junge männliche alle Merkmale des Schafschädels, eine vollkommen horizontale Parietalzone, eine offen zu Tage liegende, vom Stirnbein nicht überdachte Schläfe, schon früh sehr vorragende Augenhöhlen, deutliche Thränengruben. Allein noch mehr unterscheidet sich das übrige Skelet von demjenigen irgend eines Rindes, in der Bildung des Occipitalgelenkes, in den vollkommen offenen Nervenöffnungen der Rumpfwirbel, in der Abtrennung des Radius von der Ulna, in der Form der Nagelphalangen, ja in dem Typus jeder Gelenkfläche des ganzen Skeletes. In der That kann ich keinen Unterschied von dem Skelet der Ovina namhaft machen, als dass die Schädeloberfläche nicht, wie bei den Schafen, im Stirntheil geknickt ist, und dass die Hornform eine andere ist. Erinnern diese beiden Merkmale nun auch an Büffel, vornehmlich an Bubalus brachyceros, so ist unverkennbar, dass auch hier diese Aehnlichkeit eine secundäre, ich möchte sagen zufällige ist, und offenbar eine weit jüngere, als die Analogie mit dem Schaf.

Dies zeigt auch die Untersuchung der *fossilen* Formen von Ovibos, welche sich dem Schafe in gleichem Maasse nähern, als sie ältern Perioden angehören. Schon die als *Bos canaliculatus* ohne Noth von Ovibos abgetrennten fossilen Schädel, welche übrigens, so gut wie die heutigen, nach Geschlecht und Alter sehr erheblich variren, stehen dem Schafe noch näher, und noch mehr das *Leidy*'sche Genus *Bootherium*, welches in auffallender Weise die Jugendform des heutigen Ovibos repräsentirt, im weiblichen Geschlecht als *Bootherium bombifrons*, im männlichen als *Bootherium cavifrons*.

Ohne die Berechtigung zur Abtrennung von Bootherium von Ovibos zu palæontologischen Zwecken zu bestreiten, scheint mir somit Bootherium eine ledigliche, wenn auch

für die Diluvialperiode relativ constante Jugendform von Ovibos darzustellen, welche ganz allmählig durch den sogenannten Bos canaliculatus in den heutigen Ovibos überging und jeweilen durch starken Unterschied der beiden Geschlechter charakterisirt war, indem immer bei dem männlichen Thier die Hörner in mächtige Exostosen anschwellen, welche die Mittellinie des Schädels erreichen können, während das weibliche Thier weit schwächere Hörner an den Seitenrändern einer sehr breiten und nicht callosen Stirn trug, wie dies noch heute der Fall ist. Nur im Verlauf der Zeit finden wir eine allmählige Abplattung der Stirn und Verkürzung der Parietalzone, wodurch der Schädel sich schrittweise von dem Typus des Schafschädels demjenigen afrikanischer Büffel einigermassen näherte. Allein auch hierin erweist sich die Aehnlichkeit mit dem Schaf als eine ererbte, diejenige mit dem Büffel als eine erworbene und mehr zufällige.

Indem ich also *Ovibos*[1]) unbedingt mit den Schafen vereinigen würde, trotz der Aehnlichkeit männlicher alter Schädel mit der Physiognomie des Büffels, würde ich auch alle die bis jetzt bekannt gewordenen Modificationen dieses Typus unter denselben Genusnamen bringen, und zwar in folgender sowohl morphologischer als historischer Reihenfolge:

	(♂ Bootherium cavifrons.)		
Ovibos priscus		**fossilis**	**moschatus.**
	(♀ Bootherium bombifrons.)	(Bos canaliculatus. — Pallasii.)	

---

[1]) Wie ich vermuthungsweise beisetzen will, nebst dem mir wenig bekannten *Budorcas*.

BUBALINA.

Sie eröffnen in einer vergleichend-anatomischen Beschreibung der Bovina die Reihe mit so grossem Recht, dass es wohl verantwortet werden könnte, wenn man sie als besondere Gruppe, ebenbürtig den übrigen Bovina und den Antilopen, zwischen diese beiden einschieben würde. Allerdings nehmen hier Occipitale und Parietale noch so grossen Antheil an der Bildung der Schädelkapsel, dass der von ihnen gebildete Theil derselben — hinter dem Hornansatz — immer beträchtlich ergiebiger ausfällt, als bei übrigen Bovina, und so bedeutend als bei manchen Antilopen. Stark abgeplattete oder kantige und nach hinten gerichtete Hörner und ein eigenthümliches plicidentes Gepräge des Gebisses geben ihnen überdies eine eigenthümliche Physiognomie, welche sie leicht von beiden genannten Gruppen unterscheiden lässt.

Auch in Rücksicht auf historische und geographische Ausdehnung verdienen die Büffel unter allen Rindern vorangestellt zu werden, indem sie von der Miocenzeit an bis auf die Gegenwart nie auslöschten und mindestens heute über die gesammte alte Welt in einheimischen Formen verbreitet sind.

Doch vertheilen sich die heutigen Büffel sofort in zwei leicht unterscheidbare Gruppen, von welchen die eine, nur Asien angehörig, kantige, oben und unten abgeplattete Hörner trägt und überdies durch eine unter Wiederkauern vollkommen ausnahmsweise Ausdehnung der Choanenöffnung und des Vomer nach hinten, weit über die hintere Gaumengrenze hinaus charakterisirt ist, während die afrikanischen Büffel Hörner von gewölbter Oberfläche und anderer Richtung und eine normal gebildete Choanenöffnung tragen. Gleichzeitig ist bei ihnen im Vergleich zu den asiatischen Formen der Parietalschädel schon so sehr verkürzt, dass

sie sich offenbar als ein späteres, von der Mutterform entfernteres Produkt ausweisen, als die Arten Asiens.

Wenn je eine Säugethierspecies im Verhältniss zu einer ganzen Gruppe den Namen einer Stammform verdiente, so ist dies in Bezug auf die Büffel der Fall mit der ältesten bisher bekannt gewordenen und in der That auch in Asien einheimischen Form, welche *Falconer* aus den *miocenen* Ablagerungen der *sivalischen* Hügel Indiens nach Europa gebracht hat. Leider ist meines Wissens niemals eine Notiz über dieses höchst interessante Fossil, wovon Gypsabgüsse in mehrere Museen sich verbreitet haben, veröffentlicht worden. Auch in dem Catalog der Sivalischen Fossilien im Besitz der asiatischen Gesellschaft von Bengalen suche ich vergebens nach einer Beschreibung dieses Schädels. Allein brieflich bezeichnete mir Dr. Falconer denselben als **Hemibos triquetricornis**, und als Zeitgenossen des *Sivatherium*, *Merycopotamus* und aller der bekannten „Sivalischen" Hufthiere (*Mastodon*, *Hippopotamus*, *Rhinoceros*, *Equus*, *Camelus*, *Camelopardelis* etc.).

Ueber die Zugehörigkeit dieses Thieres zu den asiatischen Büffeln kann nicht der mindeste Zweifel walten; da es alle ihre wesentlichen Merkmale trägt, und nur durch maximale Ausdehnung der Parietalregion (also Beibehaltung der jugendlichen Form) und stärkere Bewaffnung von den heutigen Büffeln Asiens abweicht, also durch die Merkmale, welche durchweg fossile Wiederkauer von lebenden zu unterscheiden pflegen.

Einer genauern Beschreibung dieser Stammform kann ich hier um so eher entbehren, als noch heute auf dem asiatischen Archipel ein Repräsentant dieses Typus lebt, der bei erheblich geringerer Grösse und schwächerer Bewaffnung die Physiognomie von Hemibos bis in die Details der Gefäss- und Nervenöffnungen wiederholt. Es ist dies die bisher nur von *Turner* als eine Form des Büffels erkannte

Anoa oder **Antilope depressicornis** von Celebes, welche mit den Antilopen weder in äusseren noch inneren Charakteren irgend etwas Gemeinsames hat, als den Bau der hintern Backzähne; denn die grosse Ausdehnung des Parieto-occipitalschädels ist nicht nur Besitzthum erwachsener Antilopen, sondern auch jugendliches Besitzthum von Bovina; allein während dasselbe bei den heutigen Bovina bald verdrängt wird durch die grosse Ausdehnung des Stirnbeins, so hat es sich nicht nur bei der continentalen und miocenen, sondern unerwarteter Weise selbst bei der eben genannten heutigen insular-asiatischen Büffelform in gleich unverkümmertem Grade erhalten, wie bei den meisten Antilopen; ein Beispiel von Persistenz der Charakteren, wie mir unter Säugethieren kein zweites bekannt ist. Wenn je ein heutiges Säugethier den Namen eines lebenden Fossils verdient, so ist es neben den kleinen Moschusthieren, *Tragulus*, die auffallender Weise dieselbe Inselgruppe Südasiens bewohnen, das Genus *Anoa*, das auch viel richtiger triquetricornis genannt würde, als depressicornis. Wäre neue Nomenclatur mein Zweck, so würde ich keinen bessern Vorschlag machen können, als die Namen Hemibos und Anoa fallen zu lassen und diese beiden langscheitligen Büffel zu nennen *Probubalus sivalensis* und *celebensis*, trotzdem es sehr schwer wäre, beide von einander zu unterscheiden, wenn sie, von selber Grösse, sei es fossil, sei es lebend, mit einander angetroffen würden.

Dass noch ein dritter solcher Probubalus existirt, erfuhr ich ebenfalls durch briefliche Mittheilung von Dr. *Falconer*, der eine zweite *sivalische* Species **Amphibos acuticornis** genannt hat, die mir nach der kurzen Notiz vom Verfasser ebenfalls hieher zu gehören scheint.

Allein neben diesen Jugendformen erscheinen auch schon sehr früh solche mit rinderartig verkürztem Hinterhaupt. Die älteste von diesem jugendlichen Gepräge ent-

kleidete Form ist schon im pliocenen Terrain bekannt, als **Bubalus palæindicus** (*Bos palæindicus Falconer*. Catal. Mus. Asiat. Soc. Bengal. Calcutta 1859, pag. 224) von Nerbudda, der von dem sogenannten Arni — das heisst der stark gehörnten Varietät des heutigen continental-asiatischen Büffels bereits nur sehr wenig abweicht, nämlich durch noch stärkere Hörner, welche von der fast platten Stirn in horizontaler Lage und seitwärts ausgehen.

Immerhin ist selbst dieser Unterschied des pliocenen und des heutigen asiatischen Büffels kaum grösser als derjenige, welchen etwa verschiedene Individuen des letztern zeigen; und doch hat es noch Niemand gewagt, die so sehr verschiedenen Varietäten desselben (hornlose, Arni-, Sundabüffel etc.), die keineswegs etwa eine gute Species im Sinn der bisherigen Zoologie bilden, in verschiedene Species zu zerspalten; allein um so lehrreicher ist es, in einer und derselben natürlichen Familie — und eine solche bilden doch wohl alle heutigen indischen Büffel — noch jetzt locale und individuelle Metamorphosen von grösserer Tragweite zusammenzufinden, als bei dem vorhin so genannten, durch ausserordentlich ausgedehnte Zeitalter fortgesetzten Probubalus. In der That weicht die auf den Sundainseln vorkommende Büffelrace, der *Karbau*, von den in Europa importirten, ja selbst von dem indischen Arni weit stärker ab, als die heutige sogenannte Celebesantilope von dem miocenen Hemibos triquetricornis. Der Karbau oder die javanische Form ist der Jugendform am treusten geblieben, der italienische Büffel geht in der Regel rasch darüber hinaus.

Auch das Skelet der Bubalina weicht in mancherlei Punkten so erheblich von demjenigen der übrigen Bovina ab, dass es möglich war, aus einzelnen Skeletstücken italienischer Knochenhöhlen auf die Anwesenheit eines Büffels in der *Diluvialzeit* Europas zu schliessen, dessen Be-

ziehungen zu den übrigen Büffeln indes bis zur Auffindung von Schädelstücken unerörtert bleiben müssen. Nichts destoweniger halte ich es gestattet, diesen Büffel, den ich in einer mir von Prof. *B. Gastaldi* zugesendeten Knochenbreccie der Insel *Pianosa* im toskanischen Archipel auffand, **Bubalus antiquus** zu nennen. Er würde in mancherlei Beziehung eine Parallele zu dem fossilen Pferde Amerikas bieten.

Die *afrikanischen Büffel* sind durch die normale Bildung der Choanenöffnung, durch die eigenthümliche Form und Richtung der Hörner, die bei dem alten Männchen an der Basis so stark anschwellen können, wie bei Ovibos, und durch den weit kürzern Gesichtsschädel im Allgemeinen leicht von den indischen zu unterscheiden. Trotz der weitgehenden, nicht nur geschlechtlichen, sondern überhaupt individuellen Modificationen dieser Familie, halte ich dennoch die Auseinanderhaltung zweier, geographisch zwar nach neuern Nachrichten nicht mehr getrennten Formen, der kurz- und platthörnigen, **Bubalus brachyceros** *(Zamouse)*, und der langhörnigen, **Bubalus caffer**, für zoologische Zwecke für genügend gerechtfertigt, indem auch die zwar sehr spärlichen weiblichen Schädel beider Formen, die ich untersuchen konnte, noch ganz gut von einander unterscheidbar schienen. Ob dereinst indes nicht Verbindungsglieder in dem weiten Raum von Mittelafrika zum Vorschein kommen möchten, bleibt freilich dahingestellt. Jedenfalls ist Bubalus caffer die spätere odere extremere der zwei Formen; er muss gewissermassen durch das Stadium von Bubalus brachyceros durchgehen, und dieser letztere hat selbst gewisse Züge von Anoa, die durch etwaige Funde fossiler afrikanischer Büffel leicht zu directen Brücken zwischen den zwei sicher frühzeitig getrennten heutigen Familien der Büffel führen dürften.

Bezeichnen wir wieder mit Namen, die lediglich dem hiesigen Zwecke dienen, sollen, die verschiedenen Abthei-

lungen von Büffeln, wobei die alte Autorität von Aldrovandi und Blumenbach den barbarischen Klang des Wortes Buffelus decken mag, so würden sich die bisher bekannt gewordenen Formen von Bubalina in folgender Weise zusammenstellen lassen, wobei die vertikale letzte Colonne die heutigen Modificationen so anordnet, dass die extremsten Formen, der italische und der caffrische Büffel, von der in die Mitte gestellten gemeinsamen Grundform am fernsten liegen.

	Miocen.	Pliocen.	Diluvium.	Gegenwart.
Buffelus		*palæindicus.*	*(antiquus)*	*indicus* {Varietas italica. Arni sondaica.}
Probubalus	*sivalensis* (Hemibos Falc.) *Acuticornis* (Amphib. Falc.)			*celebensis* (Anoa Q. G.)
Bubalus				*brachyceros.* *caffer.*

Die drei Unterabtheilungen könnten etwa in folgender Weise charakterisirt werden:

Probubalus: Occiput vorgezogen. Hörner dreieckig, nach hinten gerichtet. Choanen und Vomer nach hinten verlängert. Heimath Asien.

Buffelus: Occiput kurz. Hörner platt, dreieckig, seitlich gerichtet. Choanen und Vomer wie vorhin. Heimath Asien.

Bubalus: Occiput vorgezogen bis kurz. Hörner halbcylindrisch. Choanen und Vomer normal. Heimath Afrika.

BISONTINA.

Die Wisente gehen als Familie auf der Strasse der den Rindern zukömmlichen Schädelmetamorphose einen guten Schritt weiter, als die Büffel, allein sie bleiben in der Mitte zwischen diesen und den Taurina stehen. Erwachsene Bisonschädel verhalten sich in der relativen Ausdehnung der einzelnen Schädelknochen sehr ähnlich, wie die Schädel junger Kälber unseres zahmen Rindes; die Analogie lässt sich bis in sehr weit gehende Details durchführen.

Das Scheitelbein liegt bereits grossentheils im Bereich der Hinterhauptsfläche; der Occipitalkamm verläuft so ziemlich mitten durch das Parietale, während er bei allen Büffeln hinter den Parietalia liegt. Während bei Hemibos und Anoa die Squama occipitis nur noch mit einem Zipfel auf die durch das Scheitelbein gebildete Schädeloberfläche hinübergriff, verhält sich hier das Parietale gerade wie dort das Occipitale; um so viel ist das Hinterhaupt des Bison also verkürzt. Occiput und Stirne sind ungewöhnlich breit, allein das Gesicht vor den Augenhöhlen plötzlich und stark verjüngt. Auch das Skelet hat manche eigenthümliche Züge.

Man hat bekanntlich nur zwei Arten von lebenden Bisonten unterschieden, welche heute auf die nördliche Hälfte beider Welten eingeschränkt sind, allein so viel wir bis jetzt wissen, von der alten Welt auch nur die westlichern Regionen bewohnen; und auch die fossilen Ueberreste lassen einstweilen nicht auf einen sehr viel ausgedehntern frühern Wohnort der Familie schliessen.

Erst die in neuerer Zeit hauptsächlich durch die zoologischen Gärten geförderte genauere Kenntniss der lebenden Thiere hat die Ansicht von einer durchgreifenden Verschiedenheit des **Bison americanus** von dem **europæus** wesentlich befestigt. Das Skelet bietet indessen ausser einer im Allgemeinen allerdings sehr merklichen Verschie-

denheit der ganzen Statur höchstens folgende leichter greifbare Merkmale:

Der *amerikanische* Bison hat kürzere Hörner auf breiterer Stirn und weniger vorragende Augenhöhlen, während bei dem länger gehörnten *europäischen* Auerochs der ganze Schädel gestreckter ist, und vor den stark vorragenden Augenhöhlen sich sehr erheblich verjüngt. Auch die Choanenöffnung verhält sich bei beiden Bisonten verschieden. Vergleicht man auch hier nicht nur erwachsene, und zumal nicht nur männliche Schädel, sondern auch weibliche, die ja durchweg den gemeinsamen Typus weit unmaskirter an sich tragen als männliche, wie auch die Stadien, welche der Schädel durchläuft, um zu seinem Ziel zu gelangen, so wird sehr evident, dass der amerikanische Bison in allen Stücken eine stehen gebliebene Jugendform des europäischen Wisents repräsentirt, und dass junge Schädel des europäischen Thieres von alten Amerikanern nur schwer unterschieden werden können. Wenn eine Form von der andern abstammen sollte, so müsste somit ohne Zweifel die amerikanische die historisch ältere sein, und nicht die europäische, wie *A. Wagner* annahm.

Die fossilen Formen verbreiten hierüber ein sehr lehrreiches Licht. Als solche sind aufgeführt worden der von Sibirien bis Süd-Europa verbreitete **Bison priscus**, und die nord-amerikanischen **Bison latifrons** und **antiquus** *Leidy*.

Ueber Bos priscus hat sich *Cuvier* nur sehr zurückhaltend ausgesprochen, indem er sagt, dass er dem lebenden Auerochsen sehr nahe stehe, ohne beizufügen, welcher der beiden Formen desselben.

Zu einem bestimmteren Urtheil konnte mich nur der Vergleich einer grossen Zahl von Schädeln von sehr verschiedenen Fundorten (von den Ufern der Wolga bis an diejenigen des Po) führen. Es ergaben sich vorerst unter

denselben zwei von der geographischen Verbreitung durchaus unabhängige Gruppen von verschiedener Physiognomie, eine kurzhörnige mit stärker vorragenden Augenhöhlen, und eine lang- und schlankhörnige mit weniger vorragenden Augenhöhlen. Beide Gruppen scheinen mir auch in Amerika sich zu wiederholen, indem *Bison antiquus* der ersten, *Bison latifrons* der zweiten Rubrik angehört. So gruppirt erwiesen sich aber des Ferneren keine Unterschiede zwischen den alt- und neuweltlichen Individuen jeder Gruppe, welche eine Trennung in zwei geographisch getrennte Species rechtfertigen konnten, so dass ich annehmen muss, dass *Bison priscus* in beiden Welttheilen in zwei Formen verbreitet sei.

Allein auch diese zwei Rubriken tragen keine andern eigenthümlichen Merkmale an sich als diejenigen, welche nicht nur durch die ganze Abtheilung der Bovina, sondern unter Hohlhörnern überhaupt die beiden Geschlechter von einander unterscheiden; ja diese Merkmale sind selbst bei den zwei Rubriken des fossilen Bison weit weniger ausgesprochen, als etwa bei Ovibos, Catoblepas und den afrikanischen Büffeln. Bei Uebersicht des ganzen Materials war es mir daher unmöglich, mehr als Eine Species in männlichen und weiblichen Individuen vertreten anzuerkennen.

Noch mehr Sorgfalt erforderte die Confrontirung dieses über Amerika und Europa verbreiteten Bison priscus mit den zwei geographisch getrennten heutigen Vertretern der Familie, indem die fossile Form eine merkwürdige Mischung der Merkmale beider lebenden zeigt. Vorerst stellte sich dabei heraus, dass Bison priscus nach Alter und Geschlecht grössere Variationen zeigt als americanus und europæus, so dass einzelne Schädel des erstern mehr mit americanus, andere mehr mit europæus übereinstimmten. Im Allgemeinen darf man daher Bison priscus eine Collectivform der beiden

heutigen Auerochsen nennen. Nichtsdestoweniger erwiesen sich gewisse ursprüngliche Beziehungen als mehr zu Bison americanus hinweisend. Jedenfalls stimmen die Schädel des Bison priscus mit americanus um so mehr überein, als sie jüngern Altersstadien oder dem weiblichen Geschlecht angehören; erst in höherem Alter, vornehmlich des männlichen Geschlechts, wird priscus endlich dem europæus ähnlich. Bison priscus geht gewissermassen durch das Stadium von Bison americanus, bevor er die Form von Bison europæus erreicht.

Der amerikanische Auerochs kann somit als eine stationär gebliebene Form des Bison priscus bezeichnet werden, über welche Bison europæus rascher hinausgeht. Allein alle drei weisen in unverkennbarer Weise auf gemeinsamen Ursprung, und Bison americanus manifestirt sich unter ihnen als die organisch- oder morphologisch-älteste Form.

Dies sollte, obschon allerdings nicht mit dringender Nothwendigkeit, vermuthen lassen, dass der amerikanische Auerochs auch historisch der älteste Vertreter der Familie sei, und dass er somit den Bison latifrons und antiquus, oder den Bison priscus in Amerika überlebt habe, während in Europa eine bleibendere Umprägung des Bison priscus in Bison europæus vor sich ging.

Die bisher gesammelten Thatsachen scheinen einer solchen Annahme zu widersprechen, allein abgesehen davon, dass wir über die fossilen Bisonten Amerika's noch sehr wenig wissen, ist die Bemerkung *Leidy's* nicht ohne Interesse, dass Ueberreste des Bison americanus, an Grösse von antiquus nicht verschieden, *mit* diesem und mit Mastadonten in Bigbone-Lick vorkommen. Es ist daher nicht unmöglich, dass auch Bison americanus doch schliesslich seinen Stammbaum über denjenigen von americanus hinauf-

Immerhin zeigt sich dabei, dass die gesammte Gruppe der Bisonten während der langen Zeit ihrer Existenz von keinerlei erheblichen Schicksalen, welche auf ihre Gestalt wesentlichen Einfluss übten, betroffen worden ist; denn zwischen einem Schädel von Bison priscus aus den diluvialen Anschwemmungen der Wolga und den so zahlreichen Ueberresten des in Robenhausen von Menschenhand erlegten europäischen Auerochsen bestanden jedenfalls weit geringere Unterschiede, als zwischen Ovibos priscus (Bootherium) und Ovibos moschatus oder selbst zwischen den heutigen Büffeln Java's und Italiens, immerhin aber weit erheblichere als zwischen dem miocenen Hemibos triquetricornis und der heutigen Anoa von Celebes.

Der Begriff stabiler oder progressiver Formen, dessen früher gedacht wurde, wird durch Vergleichung solcher Formenreihen gut erläutert.

Die verschiedenen bis jetzt bekannt gewordenen Formen von Bison gruppiren sich daher nach morphologischem Gesichtspunkt nach der Reihe

Bison americanus, priscus, europæus,

nach den bisherigen geologischen Data dagegen in folgender Weise:

Bison priscus	♂ antiquus ♀ latifrons	**B. americanus,** **B. europæus,**

wobei zu erwarten steht, ob fernere Nachrichten über die frühere Vertretung dem Bison priscus seinen Rang als Stammvater der übrigen, der ihm in organischer Beziehung nur in beschränktem Maasse zukommt, wahren werden.

BOVINA. (Sensu strictiori.)

Die immerhin noch erhebliche Anzahl von Wiederkauern, welche, nach Abzug der Büffel und Bisonten, unter dem Namen der Rinder im engern Sinn vereinigt werden können, weicht von dem primitiven Bau des Wiederkauerschädels insofern noch in höherem Maasse ab als jene beiden Abtheilungen, als bei ihr der parietale Theil des Schädels fast ganz in die Occipitalfläche übergeht, und die an der hintern Grenze des Stirnbeins gewöhnliche Knickung der Profillinie somit auch an die hintere Grenze der ganzen Schädeloberfläche fällt; der Ansatz der Hörner wird dadurch an die Grenze von Stirn- und Hinterhauptsfläche verlegt; die typische Form der Hörner ist dabei die cylindrische, und da sie im Allgemeinen an Stärke hinter derjenigen bei der vorigen Gruppe zurückbleiben, so erfolgt ihr Ansatz in der Regel weit aussen an der seitlichen Grenze des Stirnbeins.

Nach unserer jetzigen Kenntniss sind diese flachstirnigen und rundhörnigen Rinder ausschliesslich auf Asien und Europa beschränkt. Weder Amerika noch Afrika haben ihnen eigenthümlich angehörige, sei es lebende oder fossile Vertreter dieser Gruppe bisher dargeboten. Wie die Büffel, doch nicht mit gleicher Schärfe, und mehr nur der Bequemlichkeit als der Dringlichkeit willen, kann man auch diese Gruppe der Rinder in zwei Abtheilungen bringen, von welchen die eine vornehmlich in Asien zu Hause ist (das *Hodgson*ische Genus Bibos) und durch grössere Annäherung an die Grundform (nicht nur etwa an Bison, wie es Hodgson in das Wort Bibos zu legen suchte) sich als die morphologisch ältere ausweist; man könnte sie *Bibovina* nennen; während die andere, welche in morphologischem Sinn den letzten und spätesten Abschluss der Rinder überhaupt bil-[illegible]t, bisher in Europa reichlichere Vertretung zeigte; sie

kann passend die Abtheilung der *Taurina* genannt werden. Doch fehlen Repräsentanten jeder dieser zwei Rubriken im Gebiet der andern keineswegs.

BIBOVINA.

Nach der reichlichen heutigen Vertretung dieser Gruppe in Asien sollte man glauben, hier ihre eigentliche Heimath zu finden. Nichtsdestoweniger ist diejenige Form, welche ohne Zweifel mehr als irgend eine andere bisher bekannt gewordene den Titel einer ächten Wurzelform, zunächst allerdings für die Bibovina, allein in weiterer Linie für die ganze Gruppe der Bovina im obigen Sinn, d. h. aller flachstirnigen und rundhörnigen Rinder verdient, in Europa zu Hause, und zwar in dem *Pliocenen* Terrain von Italien.

Es ist dieses in vielfacher Beziehung interessante fossile Rind schon seit längerer Zeit bekannt, und schon von *Nesti* sonderbarer Weise Bos *bombifrons* benannt, später von *Falconer* als *Amphibos etruscus*, endlich von *E. Sismonda* als *Bos stenometopon* bezeichnet worden. Auch *Cuvier* hatte nach der brieflichen Mittheilung Falconer's einen unvollständigen Schädel gesehen, und es ist nicht wenig lehrreich, zu wissen, dass dieser Meister der Anatomie denselben einem Hirsch zugeschrieben hat; so sehr schliesst sich allerdings diese merkwürdige Schädelform an die Grundform des Wiederkauers an, dass nur die Hörner, welche an dem Pariser Exemplar fehlten, sie als Rind zu erkennen gestatten. Gerade in diesem Irrthum Cuvier's liegt die richtige Deutung dieser merkwürdigen Schädelform verborgen.

Die reichsten Vorräthe davon finden sich im Arnothale und von daher im Museum von Florenz, das

mir durch die Güte von Herrn Prof. *Ig. Cocchi* Originalien davon zur Verfügung stellte. Ein sehr schönes Schädelstück, das *E. Sismonda* zur Aufstellung seiner Species gedient, und wovon ich ihm einen Abguss nebst allen schon vorbereiteten Materialien zu einer Beschreibung verdanke, stammt aus Dusino bei *Asti*, aus einem Terrain, das gleichzeitig *Mastodon arvernensis, Elephas meridionalis, Rhinoceros etruscus* enthielt. Da der Nesti'sche Name sehr unpassend ist, so glaube ich von den zwei übrigen den ältern und einfacheren, **Bos etruscus** adoptiren zu sollen.

Zur Charakterisirung dieser Species muss hier einstweilen die Andeutung genügen, dass dieselbe im Verhältniss zu der hier besprochenen Abtheilung der Rinder durchaus denselben Rang einnimmt, wie Hemibos triquetricornis unter den Büffeln. Auch hier ist nemlich, an einem sonst ächten Bovinenschädel nicht nur die ganze Parietalregion, sondern selbst ein Theil der Squama occipitis in horinzontaler Richtung hinter dem Ansatz der Hörner ausgedehnt, und diese selbst entspringen auf langen Stielen nahe der Mittellinie des Schädels. Noch im erwachsenen Alter ist also hier eine Schädelform permanent, welche unser zahmes Rind bereits als Fœtus nicht mehr besitzt.

Allein ein anderes Rind, das noch der Gegenwart angehört und jene selbe Provinz bewohnt, die schon mehrmals als Heimath lebender Fossilien bezeichnet wurde, zeigt diesen primitiven Schädelbau nicht nur in der Jugend, sondern selbst, wenn auch in geringerem Grade, im erwachsenen Alter des weiblichen Geschlechts, während allerdings das alte männliche Thier dann weit darüber hinausgeht; es ist dies der *Banting*, **Bos sondaicus** *Müller* und *Schlegel*, der nicht nur die Inseln Java, Borneo und Lombock bewohnt, sondern nach der Nachricht *Blyth*'s selbst durch Malacca bis Pegu hinaufsteigt, — wohl unter allen Wiederkauern diejenige Spezies, welche zur Beurtheilung der

Morphologie des Schädels die reichsten Belehrungen bietet. Wenn irgendwo die strenge anatomische Beobachtung eines noch heute vor unsern Augen lebenden Säugethiers die Ueberzeugung tief einprägen muss, dass Mittelformen zwischen verschiedenen, sei es lebenden, sei es fossilen Species existiren, so geschieht dies am Banting, wo wir vom jungen weiblichen Thier bis zum erwachsenen männlichen, ja selbst an Einem Individuum in dem kurzen Zeitraum weniger Jahre alle Modificationen des Schädels sich Schritt für Schritt verwirklichen sehen, welche die Familie der Büffel von dem miocenen Hemibos bis zum heutigen Bubalus caffer, oder die Familie der Rinder von dem pliocenen Bos etruscus bis zum heutigen Taurus in langer Reihenfolge geologischer Perioden durchgemacht hat.

Würden wir die verschiedenen Alters- und Geschlechtsstufen des Banting an verschiedenen Wohnorten lebend oder in verschiedenen geologischen Terrains fossil antreffen, so würde jeder Anatom sich nach den bisherigen Principien der zoologischen Systematik berechtigt glauben, daraus verschiedene Species zu bilden. Und sollte noch in der Zukunft eine solche Zerstreuung der Individuen dieses Thier in verschiedene Lebensverhältnisse führen, in welchen die ererbten Formen gewissermassen erstarren oder durch Erwerb neuer Eigenschaften sich weiter modificiren könnten, so müssten wir den Bos sondaicus als eine Mutterlauge für eine ganze Menge künftiger neuer Formen, als einen fruchtbaren Knotenpunkt für einen ganzen Büschel neuer Zweige ansehen. Wir stehen hier noch heute an einer Quelle schöpferischer Formenfülle, wir wir sie alten Prototypen gewisser gestaltenreicher Genera, wie etwa vieler Antilopen oder mancher Nager zuzuschreiben geneigt sind; wir dürfen den Banting gewissermassen unsern Nachfolgern als eine Quelle künftiger Species signalisiren, allein

nichtsdestoweniger gehört auch er in die Rubrik der „lebenden Fossilien“. [1])

Die Jugendform des Banting hebt in der That an mit dem Typus des pliocenen Bos etruscus, allein schon jetzt sind männliche und weibliche Schädel erheblich verschieden; der männliche ist durchweg kürzer und breiter, seine Hörner kürzer gestielt und auch in ihrer ganzen Ausdehnung verkürzt. Der erwachsene weibliche Schädel weicht von der Jugendform nur ab durch stärkere Reduction seines Parietaltheils; allein viel weiter geht der männliche Schädel, wo die Parietalzone, die in der Jugeud horizontal lag, schliesslich vollkommen ins Occiput aufgeht und der Schädel überdies nach hinten ausserordentlich an Breite und Höhe zunimmt, die Hörner platt werden und ihre anfängliche Richtung nach hinten in eine seitliche umändern, Modificationen, welche kein anderes Rind, ja wohl kein anderer Wiederkauer als vielleicht Ovibos und Catoblepas, vielleicht auch Bubalus caffer durchgeht, und welche bereits *Schlegel* in trefflichen Abbildungen grösstentheils dargestellt hat. (Natuurl. Gesch. d. Nederl. overzee'sche Bezitt.)

Obschon der Banting oder eine ihm ähnliche Form bis jetzt nicht fossil gefunden worden ist, so besitzt doch der Continent von Indien bereits eine solche in weit engern Schranken sich bewegende Zweigform oder vielleicht sogar eine morphologisch bereits relativ erstarrte (so weit dies

---

[1]) Ich kann nicht umhin, auf eine vortreffliche Parallele hiezu in einer ganz andern Thierklasse hinzuweisen, die Garneelen unter den Crustaceen, welche nach den schönen Beobachtungen von *F. Müller* (Für Darwin pg. 81) in der regelmässigen stufenweisen Entwicklung durch die chronologischen Etappen von Nauplius, Zoëa, Mysis ebenfalls noch die „Urgeschichte der Art“ wiederholen.

an Organismen überhaupt möglich ist) Schlussform derselben Entwicklungsreihe in dem Gaur, **Bos Gaurus**, des indischen Continents.

Es ist in dieser kurzen Mittheilung nicht der Ort, die sehr ausgedehnte und in Bezug auf Synonymik sehr verwikelte und bis ins 17. Jahrhundert zurückreichende Litteratur über die wilden Ochsen Continental-Asiens zu besprechen; ich verspare dies auf die hier angekündigte Hauptarbeit. Ich erinnere nur, dass die indischen Quellen fast durchweg zwei Formen wilder Ochsen des Continents erwähnen, welche *Hodgson* am einlässlichsten unterschieden hat als *Bibos cavifrons*, *Gauri-Gau* (Bos Gaurus *Evans*) und als *Bibos Gavæus* oder *Gayal*, von welchen der erste nur im Norden Indiens zu Hause und nie in den zahmen Zustand übergegangen sein soll, während der Gayal theilweise zahm den Westrand Hinterindiens bewohnen soll. Nach neuern Nachrichten, hauptsächlich von Blyth, sollten indess beide Formen durch beide Indien, ja bis Indochina verbreitet sein, und — was nicht ohne grosses Interesse ist, in Bengalen selbst mit einer dritten, nemlich dem Banting zusammen treffen.

Die Untersuchung dieser continental-asiatischen Ochsen hat mir grosse Schwierigkeiten gemacht, da sie, zumal in weiblichen und jungen Schädeln, in den mir zugänglichen Museen sehr spärlich vertreten sind; immerhin ward mir klar, dass beide sich innerhalb weit engerer Formengrenzen bewegen als der Banting, und gewissermassen das permanent gewordene Altersstadium desselben, ich möchte sagen eine ephemere späte Phase desselben darstellen. Sie verhalten sich also zum Banting ähnlich wie etwa Bison europæus zu Bison americanus. Die Schlussfolge, zu der ich vorbehältlich reichlicherer Materialien gekommen bin, geht indess dahin, dass der Gaur und der Gayal nicht von einander abgetrennt werden können, indem unter dem letzten

Namen theils weibliche Thiere des erstern, theils zahme und selbst durch Kreuzung mit andern Rindern modificirte Varietäten jenes beschrieben zu sein scheinen. Schwächere Ausbildung der Frontalsinus und davon abhängige Modification der Stirn und des Occiput scheint mir allein die Form des Gayal von derjenigen des Gaur zu unterscheiden. Als Bezeichnung des ganzen Typus schien mir der zuerst auf unmissverständliche Mittheilungen gegründete, von Evans gegebene Name Bos Gaurus der passendste.

Der Formenreichthum des Banting führt indess noch zu einer andern, schon heute in noch höherem Maasse als beim Gaur stabil gewordenen und daher in ähnlichem Sinn — wäre der Banting schon geologisch alt — ephemer zu nennenden Form, für deren Einschränkung in einen engern Kreis die höchst eigenthümliche Lebensweise vielleicht einen nähern Schlüssel bieten könnte; es ist dies **Bos grunniens**, der *Yak* der centralen Gebirgsplateau's von Asien, der indess nach neuern Nachrichten noch heute am südlichen Abhang des Himalaya mit dem Gaur und dem Banting zusammentreffen soll.

Trotz, oder wohl eher in Folge der bisher überaus spärlichen anatomischen Beobachtungen über den Yak (ich kenne keine andere als von Cuvier und Hodgson) ist kein anderes Rind in seinen Beziehungen zu den übrigen so verschieden beurtheilt worden, wie dieses, das allerdings durch seine ganz eigenthümliche Statur und Bekleidung eine seltsame Erscheinung ist. *Pallas* und *Sundevall* zählten ihn zu den Büffeln, *Hodgson* und *H. Smith* zu den Bisonten, *Cuvier* vermuthete in ihm eine Zwischenform zwischen Bison und Taurus, *Gray* brachte ihn zu Ovibos und Bu-
…as.

Entkleiden wir aber sein Skelet des höchst eigenthüm-
…n Gewandes, so wird vorerst offenbar, dass wir den
sowohl von den Büffeln als von den Bisonten aus-

schliessen und unter die eigentlichen Bovina einreihen müssen, trotzdem dass das Gebiss durch den fast gänzlichen Mangel der accessorischen Säulen demjenigen der Schafe und vieler Antilopen ähnlich ist. Allein ich glaube Grund zu haben, diese accessorischen Säulen überhaupt als ein sehr accessorisches, zwar offenbar aus alter Zeit ererbtes, allein doch in hohem Maasse von Erwerb durch spezielle Nahrungsverhältnisse abhängiges Gebilde betrachten zu dürfen, und Spuren davon fehlen übrigens beim Yak niemals gänzlich.

Der Schädel aber scheint mir ebenso nach dem weiblichen Banting zurückzuführen, wie derjenige des Gaur zu der Form des männlichen Sunda-Ochsen. Das auffallendste in seiner Physiognomie ist das sehr lange Gesicht und die kurze breite Stirn, das kurze breite Hinterhaupt und die Hornrichtung nach aussen und oben. Die Form des Occiput könnte zu einer Vergleichung mit Bison führen, allein sie ist eine zufällige oder besser secundäre, denn wir finden in Folge der seitlichen Ausdehnung der Stirn einen viel tiefern Schläfeneinschnitt als beim Bison, und eine weit primitivere Structurähnlichkeit zeigt der weibliche Banting. Auch die Bildung des Gesichtsschädels, die übrigens nur im Intermaxillartheil excessiv genannt werden kann, ist angedeutet beim weiblichen Gaur und Banting. Die Hörner verhalten sich in der Jugend wie beim weiblichen Banting, im Alter dann allerdings wie beim Rind, vornehmlich bei dessen Frontosus-Race. Die Beziehungen zum Bison und zu Taurus erscheinen mir durchweg als *secundäre*, zufällige, diejenigen zum Banting dagegen als reelle und so *primitive*, dass mir im Yak eine sehr frühe Abgliederung von der Jugendform des Banting vorzuliegen scheint, eine Ansicht, zu welcher seine ganz ausnahmsweisen Lebensverhältnisse vielleicht manches physiologische Motiv beitragen könnten, und zu welcher die Vergleichung einer grösseren Anzahl

von Schädeln aus verschiedenen Punkten seines ausgedehnten jetzigen Wohnorts wie ich vermuthe manchen Beleg fügen möchten. Hoffen wir, dass die so reichliche jetzige Verbreitung dieses Thiers in den zoologischen Gärten die anatomischen Museen bald mit reichlicherem Material versehen möchte, als es seltsamer Weise bisher der Fall war.

Wohl noch direktere Beziehung als zwischen dem Banting und seinen bisher besprochenen zwei noch im wilden Zustand bekannten Descendenten des Continentes von Asien, besteht zwischen jener selben Stamm- und Wurzelform und dem wohl seit sehr alter Zeit als Hausthier über den grössten Theil der alten Welt verbreiteten Buckelochsen, **Bos indicus.**

Auf so alten und tiefgreifenden Einfluss von aussen würde schon ohne die historischen Berichte früher Zähmung, und ohne seine Dienstbarkeit bei vielen sehr primitiv gebliebenen Volksstämmen Asiens und Africas die ausserordentliche Variation des Zebu in Grösse, Statur, Farbe etc. schliessen lassen, die schon in sehr früher Zeit weit höhere Grade erreicht hat, als es heutzutage für irgend ein anderes gezähmtes Rind der Fall ist,

Aus dieser Mannigfaltigkeit der Form erklärt sich auch leicht ihre von verschiedenen Autoren vorgenommene Zerspaltung in mehrere Species (*Bos Pusio*, *Dante*, *Zebu* etc.), sowie der noch häufigere Zweifel, ob überhaupt hier ein so gemeinschaftlicher Bau vorliege, dass man alle diese Modificationen auf Eine sogenannte Species zurückführen dürfte. *Sundevall* war der erste, der entgegen *Cuvier* für diese leztere Ansicht auftrat; ebenso später *Gray*, *Blyth*, welcher letztere sogar die Heimath des Zebu in Africa und nicht in Asien zu suchen geneigt ist. Ich selbst fand schon in der Fauna der Pfahlbauten Veranlassung, zu erklären, dass wenn je eine Form zahmen Rindviehes An-

spruch habe auf Abtrennung als besondere Species, es dieses Hausthier sei.

Nichtsdestoweniger möchte ich heute diese Anschauung dahin modificiren, dass wenn irgend eine Form von Rindvieh verdient, von dem europäischen Hausthier abgetrennt zu werden, es diese ist; doch darf nicht vergessen werden, dass sie häufig Spuren fremder Beimischung zeigt, wie denn auch genug bekannt ist, dass Kreuzung des Zebu mit andern Rinderarten in reichlichem Maasse stattfindet. Wie für jedes Hausthier ist auch hier übrigens ein sehr ausgedehntes Material erste Bedingung zu Bildung von Schlüssen, die auf Haltbarkeit Anspruch machen dürfen.

Leider kann ich indess nicht gestehen, ein solches Material zu überblicken, indem von den circa 20 Schädeln, die ich untersuchte, sämmtliche aus einem relativ kleinen Bezirk von Asien stammten, während ich aus dem kolossalen Verbreitungsgebiet africanischer Zebu's keinen einzigen Schädel vor mir hatte.

Allein schon unter den asiatischen Buckelochsen finden sich auf den ersten Blick sehr erhebliche Modificationen der Schädelbildung, und wie mir schien, auch des Skelets; Modificationen, die mich in den Stand setzten, wenigstens zwei Gruppen zu erkennen, eine solche von kleinen schlanken hirschähnlichen Thieren mit schlankem in die Länge gestrecktem Kopf, longitudinal vertiefter Stirn, kurzem Nasenbein, grossen weit geöffneten Augenhöhlen und schlanken cylindrischen, nach hinten gerichteten Hörnern, und eine zweite von grösserer, oft wahrhaft riesiger und plumperer Statur und fast pferdähnlichem Schädel mit gewölbter breiter Stirn, in der Längsrichtung gewölbter Nase und mit mehr oder weniger abgeplatteten und seitlich nach unten gerichteten Hörnern.

Die erstere Gruppe hat mindestens im weiblichen Geschlecht eine Menge unverkennbarer und tiefgreifender

Structurähnlichkeiten mit dem weiblichen Banting; alle Schädel, die ich von ihr vor Augen hatte, stammten von Java. Allein ich bin bei der immer noch sehr erheblichen Verschiedenheit der männlichen Schädel dieses Zebu und des Banting einstweilen durchaus nicht geneigt, in dem Sunda'schen Zebu einen blosen gezähmten Banting zu sehen, sondern möchte die Speciesbezeichnung Bos indicus durchaus noch aufrecht halten. So selbst für die zweite Form, deren mir vorliegende Repräsentanten alle aus Indien stammten, und in welcher mir eine durch Kreuzung erzielte, vielleicht sehr alte Einwirkung von Seite des indischen Büffels (vielleicht auch des europäischen Ochsen und des Yaks?) nur schwer abweisbar scheint.

Schon diese Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, dass zur Beurtheilung solcher Fragen grosse Behutsamkeit nöthig ist und nur aus dem Ueberblick eines dermalen nirgends vorhandenen Materials von alten und jungen, männlichen und weiblichen Köpfen mit sorgfältiger Controlle über Geschichte und Herkunft der Thiere Schlüsse erwartet werden dürfen, die zu einigem Zutrauen berechtigen.

TAURINA.

Die Europa sowohl einst im ursprünglichen als heute noch im zahmen Zustand fast ausschliesslich zukommenden und erst von hier aus über einen guten Theil der Erde, mindestens in westlicher Richtung verbreiteten Rinder können füglich unter dem hier obenangestellten Namen zusammengefasst werden. Obschon eine alte Gewohnheit dazu geführt hat, diese Gruppe stillschweigend gewissermassen als typische Vertreter der Rinder zu betrachten, ergiebt sich doch aus einer Vergleichung dieser neuen

Schädelform, dass uns in ihr, weit entfernt, dass sie ein Anrecht hätte, als Prototyp su gelten, vielmehr gerade eine höchst excessive Modification des Rindes entgegentritt, so excessiv, dass ein Ueberschreiten derselben fast unmöglich, und dieser Typus als vollkommen *terminal* erscheinen muss.

Das wesentliche dieser neuen Form besteht in der so excessiven Ausdehnung der Stirn, dass der gesammte Parietaltheil des Schädels vollkommen im Occiput aufgeht, so dass nicht nur in vielen Fällen das Occiput, sondern auch, in seitlicher Richtung die Schläfe weitläufig vom Stirnbein überdacht wird. Dies geht so weit, dass wahrhaftig in der ganzen Classe der Säugethiere für eine so völlige Unterdrückung der Parietalzone durch Stirn und Occiput kein zweites Beispiel zu finden ist, als bei den *Walthieren*, deren Schädelbildung Niemand den Charackter des Excesses in dieser und anderer Beziehungen absprechen wird.

Allein an beiden Orten, bei den Delphinen und den europäischen Rindern wird eine so ausnahmsweise Schädelbildung auch nicht mit Einem Schritt erreicht; nur entfernt sich das Rind sehr früh, an den ersten Tagen nach seiner Geburt von der auch hier zu Grunde gelegten Stammform und durchläuft in rascher Reihenfolge innerhalb von ein Paar Jahren die ganze Reihenfolge der Bildungen, auf welchen die Antilopen, die Schafe, die Ziegen, die Büffel, die Bisonten stehen bleiben.

In Organhistorischem Sinn muss demnach die Schädelbildung von Bos Taurus als die *letzte* und *späteste* Phase betrachtet werden, welche der Wiederkauer überhaupt erreicht hat. Nichts destoweniger ist diese Form schon in historisch früher Zeit erreicht worden, indem wir sie nicht nur bereits in der Diluvial-Periode Europas reichlich vertreten finden, sondern sogar in weit älterer Zeit in Indien, jener bis heut so fruchtbar gebliebenen Mutterstätte für die Bovina.

sind und sich über die Gesteine der ganzen St. Gotthardtroute verbreiten. Ferner verdient hier, ausser verschiedenen kleinern Mittheilungen der Herren Prof. A. Escher von der Linth und Bernh. Studer, die grössere Arbeit des Herrn Prof. G. vom Rath „Geognostisch-mineralogische Beobachtungen im Quellengebiete des Rheins", 1862 [1]), die auch werthvolle Notizen über unser Gebiet bringt, besondere Berücksichtigung.

Die Längsrichtung des Finsteraarhornmassivs folgt der allgemeinen west-östlichen Richtung des Streichens der fächerförmig gestellten Schichten. Unter den Spaltenthälern, welche in dieses Massiv mehr oder minder rechtwinklig einschneiden, ist das Thal der Reuss, von Altdorf bis Andermatt, welchem die St. Gotthardtstrasse folgt, das grösste. Hier wurde wohl die fächerförmige Structur des krystallinischen Gebirges am frühesten bemerkt.

Von dieser Hauptspalte zweigen sich rechts und links verschiedene Seitenthäler ab, Längsspaltenthäler, die im Lauf der Zeiten durch Erosion erweitert und vertieft worden sind. Das Maderanerthal, das östlich von Amstäg sich in einer Länge von etwa drei Stunden bis zum Hüfigletscher erstreckt, ist eines dieser Seitenthäler, das in die Längsrichtung unseres grossen Schichtenfächers eingeschnitten ist. Wegen seiner malerischen Umgebungen wurde es in den letzten Jahren, besonders in diesem Jahr, seit der Errichtung des neuen Gasthofes „zum schweizerischen Alpenclub", von Touristen und namentlich von Baslern vielfach besucht.

Auch ich machte voriges Jahr einige Excursionen in das Maderanerthal und in die Umgebungen des Bristenstockes, in das Etzli- und Fellithal, beobachtete die

---

1) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Band 14, Seite 369.

habe, von derselben Primigenius-Quelle, oder von einer selbstständigen Stammform abzuleiten sei, kann hier, wo einlässliche Besprechung nicht gestattet ist, nicht erörtert werden. Immerhin scheint dieser Race eine grössere Selbstständigkeit als der Frontosusform zuzukommen, da sie wenigstens in menschlichem Besitz überall früher als jene auftritt, gleichzeitig mit der Primigenius-Race, allein von dieser, die den Tieflândern Europas angehört, meistens geographisch getrennt und auf die Gebirge beschränkt.

Indem ich hier, wie schon für Bos indicus, auf die Darlegung der Prüfung der unter Mitwirkung des Menschen erzielten Modificationen wilder Typen von Rindern verzichte, begnüge ich mich mit dieser kurzen und vorläufigen Mittheilung der Resultate, zu welchen mich bezüglich dieser schwierigen Frage die zu ihrer Aufhellung unternommene Untersuchung der heutigen und der ausgestorbenen Formen wilder Rinder geführt hat. Auch hier resümire ich indess die Aufzählung der mir bekannt gewordenen eigentlichen Bovina in folgenden zwei nach früher erörterten Principien entworfenen Tableaux, von welchen das erste die morphologischen, das zweite die historischen Beziehungen der verschiedenen Formen darzustellen bestimmt ist.

Morphologische Reihe.

B. etruscus. *B. sondaicus.* { *B. grunniens.* / *B. indicus.* / *B. Gaurus.* mit *Gavæus.* }

B. namadicus.

— *primigenius.* { Var. trochoceros. Var. frontosus. / — brachyceros. }

— *intermedius.*

Palæontologische Reihe.

Pliocen.	Diluvium.	Gegenwart. Wild.	Gegenwart. Zahm.
		B. grunniens.	
			B. indicus . { Var. Pusio. / — Dante. }
B. etruscus.	. . . .	*B. sondaicus.*	
		B. Gaurus.	B. Gavæus.
B. namadicus.	*B. intermedius.* — *primigenius.* Var. trochoceros.	. . . . *B. primigenius.*	{ Var. brachyceros. / Var. frontosus. }

GEOLOGIE.

Ueber die krystallinischen Gesteine der Umgebungen des Maderanerthales.

Von Albr. Müller.

(Sitzung vom 15. November 1865.)

Unter den krystallinischen Centralmassivs, die in dem Bereiche unserer Schweizeralpen liegen, nimmt das Massiv des Finsteraarhorns, das sich von dem Torrenthorn im Westen bis zum Tödi im Osten erstreckt, sicher den ersten Rang ein. Die bekanntesten Gipfel des Berner Oberlandes und des Kantons Uri gehören diesem Massive an, so die Jungfrau, der Mönch, das Finsteraarhorn, die Schreckhörner, der Galenstock, der Bristenstock, der Oberalpstock, der Düssistock und noch viele andere. Die ausgezeichnet fächerförmige Structur der Gneisse und Schiefer dieses Massivs, mit steilem Südfall auf der Nordseite und Nordfall auf der Südseite, wurde schon von ältern Forschern erkannt und beschrieben. Unter den neuern erwähne ich vor allen der sorgfältigen Arbeiten der Herren Lusser und Lardy, die in dem ersten Bande der schweizerischen Denkschriften (Abth. 1. 1829 u. Abth. 2. 1833) niedergelegt

sind und sich über die Gesteine der ganzen St. Gotthardtroute verbreiten. Ferner verdient hier, ausser verschiedenen kleinern Mittheilungen der Herren Prof. A. Escher von der Linth und Bernh. Studer, die grössere Arbeit des Herrn Prof. G. vom Rath „Geognostisch-mineralogische Beobachtungen im Quellengebiete des Rheins", 1862 [1]), die auch werthvolle Notizen über unser Gebiet bringt, besondere Berücksichtigung.

Die Längsrichtung des Finsteraarhornmassivs folgt der allgemeinen west-östlichen Richtung des Streichens der fächerförmig gestellten Schichten. Unter den Spaltenthälern, welche in dieses Massiv mehr oder minder rechtwinklig einschneiden, ist das Thal der Reuss, von Altdorf bis Andermatt, welchem die St. Gotthardtstrasse folgt, das grösste. Hier wurde wohl die fächerförmige Structur des krystallinischen Gebirges am frühesten bemerkt.

Von dieser Hauptspalte zweigen sich rechts und links verschiedene Seitenthäler ab, Längsspaltenthäler, die im Lauf der Zeiten durch Erosion erweitert und vertieft worden sind. Das Maderanerthal, das östlich von Amstäg sich in einer Länge von etwa drei Stunden bis zum Hüfigletscher erstreckt, ist eines dieser Seitenthäler, das in die Längsrichtung unseres grossen Schichtenfächers eingeschnitten ist. Wegen seiner malerischen Umgebungen wurde es in den letzten Jahren, besonders in diesem Jahr, seit der Errichtung des neuen Gasthofes „zum schweizerischen Alpenclub", von Touristen und namentlich von Baslern vielfach besucht.

Auch ich machte voriges Jahr einige Excursionen in das Maderanerthal und in die Umgebungen des Bristenstockes, in das Etzli- und Fellithal, beobachtete die

---

[1]) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Band 14, Seite 369.

Lagerung der daselbst auftretenden krystallinischen Gesteine und sammelte eine Anzahl Handstücke, um sie zu Hause einer genauern mineralogischen Untersuchung zu unterwerfen. Noch bedürfen diese Excursionen einer vielfältigen Wiederholung und Erweiterung, um zu einer genauern Kenntniss unseres Gebietes zu gelangen. Es sollen desshalb hier blos einige vorläufige Ergebnisse der erst begonnenen Untersuchungen mitgetheilt werden, die ich in den nächsten Sommern, wenn die Umstände es erlauben, fortzusetzen gedenke.

Unser Excursionsgebiet gehört der Nordseite des östlichen Endes des Finsteraarhornmassivs, also dem nordöstlichen Ende dieses riesigen Schichtenfächers an, wo die Schichten überall mehr oder minder steil südsüdöstlich einfallen, in der Regel um so steiler, je weiter wir nach Süden vorrücken. Während z. B. auf der Nordseite des Maderanerthales die Schichten 50° südlich einfallen, beträgt die Neigung der Schichten im mittlern Etzlithal, also eine Stunde weiter südlich bereits 65—70° und am südlichen Ende des Etzlithales, wo es in das Kreuzthal umbiegt, 75° südliches Fallen. Das Etzlithal und das Fellithal, welche zu beiden Seiten des Bristenstockes, und parallel mit dem Hauptthal der Reuss in nordsüdlicher Richtung ziehend, gleichfalls als ächte Spaltenthäler, die Schichten quer durchschneiden, lassen den regelmässigen fächerförmigen Schichtenbau und den vielfältig wiederholten Wechsel krystallinischer Schiefer, gneiss- und granitartiger Gesteine an zahlreichen Stellen schön zu Tage treten, wogegen das Maderanerthal, als Längsspalte dem Streichen der Schichten ziemlich genau folgend, diesen mannigfaltigen Wechsel nicht so deutlich erkennen lässt.

Die Gesteine der drei genannten Thäler zeigen, wie sich auf einem so beschränkten Gebiet erwarten lässt, vielfältige Uebereinstimmung. In allen drei herrschen die

schieferigen und gneissartigen deutlich geschichteten Gesteine [1]) vor, wie Thonschiefer, Talkschiefer, Topfsteinschiefer, Hornblendeschiefer, Quarzit- oder Felsitschiefer, gneissähnliche Quarzite, die alle unter sich die mannigfaltigsten Uebergänge zeigen, während eigentliche Granite und Syenite nur untergeordnet auftreten. Ebenso finden sich ausgezeichnete Glimmerschiefer nicht häufig. Doch zeigt jedes der drei Thäler, schon bei einem flüchtigen Besuch, wieder seine Eigenthümlichkeiten in der Vertheilung der Gesteine, so dass es gerechtfertigt erscheinen wird, jedem derselben einen besondern Abschnitt zu wiedmen. Wir beginnen demnach mit dem Maderanerthal.

A. Das Maderanerthal.

Ueber einen steilen, etwa 700 Fuss hohen, Absturz, gelangen wir von Amstäg nach Bristen, in den Eingang des Maderanerthales, und von da fortwährend, aber mässig ansteigend, zu einer zweiten, minder steilen und minder hohen Thalstufe, dem sogenannten Lungenstutz (Langenstutz), nach welcher der Thalweg sich ziemlich eben bis zum Hintergrunde fortzieht. Die Thalwände sind ziemlich steil, insbesondere die rechte oder nördliche Seite, die aber in einiger Höhe in zwei Staffeln abgestuft ist, auf welchen sich die Hütten und Waiden von Golzern und Bernhardsmatt befinden, und die einen reizenden Fernblick ins Hochgebirg darbieten.

Ueber der obersten Staffel der Nordseite erheben sich

---

[1]) Diese schiefrigen Gesteine bilden die Hauptmasse des Bristenstockes, der Weitenalp, des Oberalpstockes, dessen Gipfel aber theilweise aus Granit besteht, und des Düssistockes, von dessen Gipfel ein dunkelgrünes serpentinähnliches Gestein mit Eisenkieswürfeln von Herrn Meyer-Bischoff mir übergeben wurde.

die steilen, mächtigen Kalkwände des grossen Ruchen, der grossen und kleinen Windgelle, welche vorherrschend dem grauen dichten Hochgebirgskalk (Oxfordkalk mit Belemnites hastatus) angehören, und die etwas ältern und weniger mächtigen eisenoolithischen dunkelrothbraunen Zwischenbildungen einschliessen. Letztere entsprechen nach ihren Versteinerungen dem Etage callovien und besonders dem Etage bajocien d'Orb. (mit Ammonites Humphriesianus und Terebratula perovalis etc.).

Mit deutlich vorherrschendem Nordfall, der namentlich an der Gotthardtstrasse zwischen Altdorf und Amstäg gut zu beobachten ist, lagern diese mächtigen, der mittlern Juraformation angehörenden Kalkgebirge, mit übergreifender Schichtenstellung, über die mehr oder minder steil südlich einschiessenden krystallinischen Schiefer, welche dem Centralmassiv des Finsteraarhorns angehören. Wir können das Kalkgebirg längs der ganzen Nordflanke des Finsteraarhornmassivs verfolgen, vom Tödi bis zur hohen Altels, durch das Berner Oberland hindurch, wo durch die empordrängenden krystallinischen Massen nicht nur, wie im Kanton Uri und Unterwalden, die Kalkschichten zerrissen und zu grosser Höhe aufgerichtet, sondern wie am Silberhorn oder Mettenberg C-förmig gegen Norden zurückgebogen worden sind. Auch die steilen Kalkwände der beiden Windgellen, obgleich nun über den krystallinischen Schiefern gelagert, zeigen mehrfache Biegungen und Knickungen, wesshalb denn auch die an der Basis gelagerten ältern eisenoolithischen Zwischenbildungen wieder in mittlerer Höhe, ja, nahe dem Gipfel der Windgelle, dem Hochgebirgskalk eingelagert erscheinen. Ebenso zeigen sich hier jene merkwürdigen stockförmigen Einlagerungen von rothem Feldsteinporphyr im Hochgebirgskalk der grossen Windgelle, mit Uebergängen in Gneiss und Kalkschiefer, die bereits von Dr. Lusser in seiner oben erwähnten Arbeit

geschildert worden sind. Zahlreiche Blöcke dieses rothen Porphyres liegen bei Oberkäsern und Golzern herum, und einzelne sind bis an den Kerstelenbach hinuntergelangt, wo wir auch noch Blöcke und Bruchstücke des grauen dichten Hochgebirgskalkes und der dunkeln Eisenoolithe (mit zahlreichen kleinen Octaedern von Magneteisen), sowie von schwarzem dichtem Magneteisenstein finden.

Auf der südlichen Thalseite und ihren Höhen fehlt das Kalkgebirge ganz, wenigstens wird es nirgends sichtbar. Denn die grössten Höhen, wie der Oberalpstock, bestehen aus Granit, wovon ich ein vom Gipfel herrührendes stattliches Stück, das sich nun in unserm Museum befindet, Herrn Kaplan Furger in Bristen verdanke, der es selbst vom Gipfel abgebrochen hat. Die Fortsetzung des durch die empordrängenden krystallinischen Gesteine aufgesprengten Kalk- und Schiefergebirges auf der Südseite müssen wir wohl erst in der Gegend von Dissentis suchen. Doch sollten sich wohl auf dem mächtigen krystallinischen Gebirge zwischen Maderanerthal und Vorderrheinthal einzelne Fetzen erhalten haben, und werden vielleicht noch gefunden werden, so gut als sich in der westlichen Fortsetzung des krystallinischen Gebirges, z. B. im obern Meyenthal (siehe Lusser), solche augenscheinlich versprengte Kalkmassen vorfinden.

Wir lassen vorläufig die jurassischen Kalksteine und Schiefer der Nordseite des Maderanerthales, die noch einer genauern Untersuchung bedürfen, bei Seite und wenden uns den eigentlichen krystallinischen Gesteinen zu, die vorherrschend aus weissen, grauen oder grünlichen Thon-, Talk- und Glimmerschiefern, in vielfältigem Wechsel und in zahllosen Uebergängen bestehen, so dass es unmöglich wäre, jeder dieser Gesteinsvarietäten einen besondern Namen zu geben. Eigentliche deutliche Glimmerschiefer, mit wohlausgebildeten Glimmerblättchen, sind

hier selten. Auch die meisten grauen Schiefer, die man gewöhnlich als Thonschiefer oder Urthonschiefer zu bezeichnen pflegt, zeigen viel öfter Uebergänge zu deutlichen Talkschiefern als zu eigentlichen Glimmerschiefern. Zahlreiche äusserst feine und feinfaserigschuppige, weisse oder grünliche, stark perlmutterglänzende Talkflitterchen legen sich in den Zwischenlagen an oder treten zu grössern zusammenhängenden Ueberzügen zusammen, und vermitteln so den Uebergang zu einem ächten Talkschiefer. Das feinschuppige, feinfaserige oder feinfaltige wellige Aussehen des Talkes, verbunden mit dem lebhaften Perlmutter- oder Seidenglanz, lässt in den meisten Fällen den Talk von dem in glatten, ebenen und glänzenden Blättchen ausgeschiedenen Glimmer unterscheiden. Häufig mengen sich den feinschuppigen Talkschiefern des Maderanerthales einzelne deutliche Glimmerblättchen, meist von brauner oder dunkelgrüner Farbe bei, die man dann sofort von den Talkschüppchen unterscheiden kann. Der schuppige Talk geht oft mit blassgrünlichgrauer durchscheinender Farbe ins Dichte und Splittrige über. Manches, was wie Talk aussieht, möchte aber, nach vorläufigen Untersuchungen mit dem Löthrohr eher Thon- als Talksilikat, oder eine talkähnliche Glimmerart sein. Zahlreiche Löthrohrproben haben mir ergeben, dass die talkartigen Gemengtheile fast aller dieser Talk- und Thonschiefer, an Spitzen mehr oder minder leicht abrundbar oder eigentlich schmelzbar sind, bald zu graulichem oder gelblichweissem Email, gewöhnlich aber zu farblosem blasigen Glase, das, auch bei schwerer Schmelzbarkeit, von Kobaltsolution häufig blau gefärbt wird und hiemit die Anwesenheit der Thonerde mit ziemlicher Sicherheit vermuthen lässt. (Der eigentliche blätterige Talk zeigt diese Reaction nicht, lässt sich aber gleichfalls in feinen Spitzen zu einem matten bräunlichen Email v. d. L. abrunden). Die Untersuchung

auf nassem Wege hat diese Vermuthung bestätigt. Scheinbare Talkschiefer haben neben Eisenoxyd und viel Thonerde nur sehr wenig Talk- und Kalkerde ergeben.

Die Thon- und Talkschiefer lassen gewöhnlich auf dem Querbruche zwischen den zusammenhängenden Talk- und Glimmerstraten dünne Zwischenschichten von feinkörnigen, lebhaft glasglänzendem, durchscheinendem Quarz erkennen, der aus deutlich unterscheidbaren einzelnen runden Körnern zusammengesetzt ist. Hie und da schwellen diese dünnen Schichten körnigen Quarzes zu dickern Parthien oder zu förmlichen Knoten an, wobei der Talkglimmer sich allen Anschwellungen und Verdünnungen des körnigen Quarzes enge ausschmiegt. Uebergänge zwischen dem Talk und dem körnigen Quarz, die auf eine Umwandlung des letztern in den erstern deuteten, konnte ich nirgends deutlich beobachten. Im Gegentheil setzt an den meisten Handstücken der Glimmer oder Talk scharf an dem Quarz ab. Jedoch ist kein Grund vorhanden, warum sich nicht auch Schiefer mit Uebergängen zwischen körnigem Quarz und Talk finden sollten, da solche Umwandlungen von Quarz in Talk anderwärts vielfach beobachtet worden sind. Die Quarzitstraten treten nicht selten auch auf dem Querbruche mancher Talk- und Thonschiefer so spärlich auf und werden so dünn, dass sie kaum bemerkbar sind oder ganz zu fehlen scheinen. Im Allgemeinen herrschen in diesen Schiefern Talk und Glimmer vor. Der körnige Quarz fällt nicht so ins Auge, wo er nicht zu stärkern Knoten anschwillt. Ebenso entgehen uns gewöhnlich die mikroskopisch kleinen Feldspathkryställchen, die sich hie und da, erst vereinzelt, dann in grösserer Zahl im körnigen Quarz einstellen, und mit einer scharfen Loupe an ihren glatten glänzenden Spaltflächen leicht erkennbar sind. Erst, wo sie zu grösseren Krystallen anwachsen, die dann einzeln in die schiefrige

Talkmasse eingewachsen erscheinen, fallen sie ins Auge und geben dem Gestein ein grobfaseriges oder knotiges Aussehen, so dass es einem s. g. Augengneiss ähnlich wird.

Felsitschiefer möchte ich eine zweite Gruppe schiefrig-krystallinischer Gesteine des Maderanerthales, von vorherrschend weisslicher und grünlich-weisser Farbe, nennen, die sich sehr den obenbeschriebenen Talkschiefern annähern und wohl von vielen Mineralogen mit denselben verwechselt oder absichtlich vereinigt worden sind. Die Gesteine sind auch mehr oder minder dünnschiefrig. Das vorherrschende Mineral ist aber nicht der Talk oder Glimmer, sondern eine gewöhnlich graulichweisse oder schneeweisse sehr feinkörnige oder meist dichte, bisweilen etwas durchscheinende Masse von stark splittrigem Bruch, die man für sehr feinkörnigen oder dichten Quarzit, etwa dem gewöhnlichen Hornstein entsprechend, halten könnte. In der That war ich lange geneigt diese Schiefer als Quarzittalkschiefer zu bezeichnen, obgleich die Vermuthung, nach Analogie mit andern Vorkommnissen, nahe lag, dass dieser feinkörnige oder dichte Quarzit wohl ein inniges Gemenge von Quarz mit einem feldspartigen Mineral sein möchte. Das Verhalten vor dem Löthrohr hat diese Vermuthung bestätigt. Manche dieser s. g. Quarzitschiefer sind vor dem Löthrohr in kleinen Splittern mehr oder minder leicht zu einem klaren, farblosen oder etwas blasiger Glase schmelzbar, andere freilich nur spurweise oder gar nicht, wo entweder der Quarz zu stark vorherrscht — als reiner Quarzitschiefer — oder bereits eine Umwandlung in eine talkartige Substanz begonnen hat, wie das häufig der Fall ist.[1]) Die Umwandlung der noch harten dichten Quar-

[1]) Die meisten dieser Felsit- und Quarzitschiefer verrathen durch die gelbe Färbung der Löthrohrflamme einen kleinen Natrongehalt, den wir wohl auf Rechnung eines feldspathigen Gemengtheiles setzen dürfen.

it- oder Felsitsubstanz in eine viel weichere grünliche, gleichfalls etwas durchscheinende und von splittrigem Bruche lässt sich an vielen dieser weisslichen Schiefer beobachten. In die weiche grünliche oder grauliche Substanz legen sich allenthalben feine perlmutterglänzende Talkschüppchen an, die, wo sie überhand nehmen, den Uebergang zu einem gewöhnlichen Talkschiefer vermitteln. Im Querbruche herrscht aber in der Regel die dichte Felsitmasse stark vor, die diesen Schiefern eine grössere Härte und Festigkeit verleiht. Der grünliche Talk erscheint nur in dünnen Ueberzügen auf den Schieferungsklüften, die parallel der Schichtung das Gestein durchziehen. Einzelne dieser Schiefervarietäten, in welchen der Talk und Glimmer ganz fehlen, und die nur aus einer blos grünlichgrauen etwas durchscheinenden dichten Masse mit grobsplittrigem Bruche bestehen, möchte man Saussurit- oder Nephritschiefer nennen. Geschliffen und polirt möchten solche Stücke von dem gewöhnlichen Nephrit der Pfahlbauten, dem man wohl mit Unrecht einen orientalischen Ursprung zuschreibt, kaum zu unterscheiden sein. Unter dem Namen Nephrit sind Gesteine von sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung vereinigt worden. Man vergleiche die neueste Arbeit von Damour (Comptes rendus 21. u. 28. Aug. 1865) über die verschiedenen Varietäten, welche diesen Namen tragen.

Wo die Felsitschiefer Spuren der Verwitterung zeigen werden sie weiss und die dichte oder sehr feinkörnige Felsitsubstanz wird matt, schneeweiss und undurchsichtig. Der sonst so leicht erkennbare feinkörnige glasige Quarz scheint in diesen Schiefern in der Regel zu fehlen.

Knotige Felsitschiefer, von gleicher Beschaffenheit und ganz ähnlichem Aussehen, wie die soeben beschriebenen, entstehen, wenn sich einzelne grössere Quarzkörner in der dichten schieferigen Masse einstellen. Gewöhnlich haben sie einen Durchmesser von einem Millimeter und

sind ringsum abgerundet. Der Querbruch ist ausgezeichnet muschelig und stark glasglänzend. Die Körner sind durchscheinend und von blassgrauer oder bräunlicher Farbe, also wahrer Glasquarz (Quarz hyalin).[1] Diese weissen knotigen Schiefer sind im untern Maderanerthal, namentlich in den Umgebungen des Bristenstockes stark verbreitet.

Chloritschiefer scheinen im Maderanerthal selten vorzukommen, wohl aber sehr ähnlich aussehende lauch- oder seladongrüne feinkörnige Talkglimmerschiefer, die im Kolben erhitzt, nur wenig Wasser abgeben.

Gneisse oder vielmehr gneissähnliche, weisse oder hellgraue Quarzite mit Talk- oder Glimmerblättchen und weissen Orthoklaskrystallen treten in verschiedenen Theilen des Maderanerthales zu Tage, in grösserer Verbreitung auf der Südseite, namentlich in den Umgebungen des Staldenbaches. Wir begegnen diesen hellen Quarzitgneissen wieder im obern Etzlithal, wo wir ihnen eine nähere Aufmerksamkeit schenken wollen.

Chloritgneisse, d. h. gneissartige, mehr oder minder schieferige oder flaserige, grob- bis feinkörnige Gesteine, mit blassgrünem Talk und dunkelgrünem feinkörnigem oder schuppigem Chlorit oder Glimmer finden sich in einzelnen Blöcken zahlreich durch das ganze Thal zerstreut und werden in grösserer Verbreitung, mit mannigfaltigen Uebergängen auf der nördlichen Seite des untern Maderanerthales, in den Umgebungen von Frenschenberg und Bristen anstehend gefunden. An einem und demselben Blocke wechseln schiefrige mit grobkörnigen oder gneissartigen Parthien und zahlreiche Adern oder Nester von weissem Quarz, Albit oder Feldspath durchschwärmen nach allen

---

[1] Ohne Zweifel waren sie bereits ursprünglich in den noch unveränderten Schiefern in derselben Anordnung vorhanden.

sind und sich über die Gesteine der ganzen St. Gotthardtroute verbreiten. Ferner verdient hier, ausser verschiedenen kleinern Mittheilungen der Herren Prof. A. Escher von der Linth und Bernh. Studer, die grössere Arbeit des Herrn Prof. G. vom Rath „Geognostisch-mineralogische Beobachtungen im Quellengebiete des Rheins", 1862[1]), die auch werthvolle Notizen über unser Gebiet bringt, besondere Berücksichtigung.

Die Längsrichtung des Finsteraarhornmassivs folgt der allgemeinen west-östlichen Richtung des Streichens der fächerförmig gestellten Schichten. Unter den Spaltenthälern, welche in dieses Massiv mehr oder minder rechtwinklig einschneiden, ist das Thal der Reuss, von Altdorf bis Andermatt, welchem die St. Gotthardtstrasse folgt, das grösste. Hier wurde wohl die fächerförmige Structur des krystallinischen Gebirges am frühesten bemerkt.

Von dieser Hauptspalte zweigen sich rechts und links verschiedene Seitenthäler ab, Längsspaltenthäler, die im Lauf der Zeiten durch Erosion erweitert und vertieft worden sind. Das Maderanerthal, das östlich von Amstäg sich in einer Länge von etwa drei Stunden bis zum Hüfigletscher erstreckt, ist eines dieser Seitenthäler, das in die Längsrichtung unseres grossen Schichtenfächers eingeschnitten ist. Wegen seiner malerischen Umgebungen wurde es in den letzten Jahren, besonders in diesem Jahr, seit der Errichtung des neuen Gasthofes „zum schweizerischen Alpenclub", von Touristen und namentlich von Baslern vielfach besucht.

Auch ich machte voriges Jahr einige Excursionen in das Maderanerthal und in die Umgebungen des Bristenstockes, in das Etzli- und Fellithal, beobachtete die

---

[1]) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Band 14, Seite 369.

Lagerung der daselbst auftretenden krystallinischen Gesteine und sammelte eine Anzahl Handstücke, um sie zu Hause einer genauern mineralogischen Untersuchung zu unterwerfen. Noch bedürfen diese Excursionen einer vielfältigen Wiederholung und Erweiterung, um zu einer genauern Kenntniss unseres Gebietes zu gelangen. Es sollen desshalb hier blos einige vorläufige Ergebnisse der erst begonnenen Untersuchungen mitgetheilt werden, die ich in den nächsten Sommern, wenn die Umstände es erlauben, fortzusetzen gedenke.

Unser Excursionsgebiet gehört der Nordseite des östlichen Endes des Finsteraarhornmassivs, also dem nordöstlichen Ende dieses riesigen Schichtenfächers an, wo die Schichten überall mehr oder minder steil südsüdöstlich einfallen, in der Regel um so steiler, je weiter wir nach Süden vorrücken. Während z. B. auf der Nordseite des Maderanerthales die Schichten 50° südlich einfallen, beträgt die Neigung der Schichten im mittlern Etzlithal, also eine Stunde weiter südlich bereits 65—70° und am südlichen Ende des Etzlithales, wo es in das Kreuzthal umbiegt, 75° südliches Fallen. Das Etzlithal und das Fellithal, welche zu beiden Seiten des Bristenstockes, und parallel mit dem Hauptthal der Reuss in nordsüdlicher Richtung ziehend, gleichfalls als ächte Spaltenthäler, die Schichten quer durchschneiden, lassen den regelmässigen fächerförmigen Schichtenbau und den vielfältig wiederholten Wechsel krystallinischer Schiefer, gneiss- und granitartiger Gesteine an zahlreichen Stellen schön zu Tage treten, wogegen das Maderanerthal, als Längsspalte dem Streichen der Schichten ziemlich genau folgend, diesen mannigfaltigen Wechsel nicht so deutlich erkennen lässt.

Die Gesteine der drei genannten Thäler zeigen, wie sich auf einem so beschränkten Gebiet erwarten lässt, vielfältige Uebereinstimmung. In allen drei herrschen die

Art und Weise des Zusammenvorkommens beider Mineralien lässt mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das eine durch Umwandlung aus dem andern, und zwar der Glimmer aus der Hornblende entstanden sei. Der Glimmer in den verschiedenen Varietäten, erscheint bekanntlich als Umwandlungsprodukt einer grossen Anzahl von Mineralien, deren Form noch in deutlich erkennbaren Psendomorphosen erhalten blieb, und gewiss noch öfter nachzuweisen wäre, wenn nicht die Tendenz der meisten Glimmarten sich in grössern Blättchen auszubilden, und selbstständige Krystallgruppen darzustellen, in vielen Fällen die Form des ursprünglichen Minerales bis zur Unkenntlichkeit vermischt hätte. Eigentliche Psendomorphosen von Glimmer nach Hornblende habe ich zwar im Maderanerthal und seinen Umgebungen noch nirgends aufgefunden. Es sind aber solche aus andern Gegenden bereits bekannt, und Blum führt in dem neuesten Nachtrag [1]) zu seinem trefflichen Werke über die Pseudomorphosen des Mineralreiches mehrere neue Beispiele auf. Auch habe ich schon vor etwa 10 Jahren, an einer Reihe von Pseudomorphosen aus dem Fassathal die Umwandlung des der Hornblende chemisch so nahe stehenden Augites (Var. Fassait) in Glimmer (Var. Brandisit) beobachtet und in diesen Verhandlungen beschrieben.

In gleicher Weise scheint auch der Chlorit, der keine kleine Rolle im Mineralreich spielt, in unserm Excursionsgebiet grösstentheils aus der Zersetzung und Umwandlung der Hornblende hervorgegangen zu sein. [2]) Man-

---

[1]) Nachtrag III. S. 96. Ferner Nachtrag II. S. 31.

[2]) Vergleiche Blum Pseudom. S. 167, und Nachtr. III. S. 167. Bei Frenschenberg erscheint der feinkörnige Chlorit in Quarzadern stengligt abgesondert, ohne Zweifel eine pseudomorphe Bildung.

cher grüne Glimmer wird mit Chlorit verwechselt. Wo wir keinen oder nur einen geringen Wassergehalt bei der Erhitzung im Kolben finden, wie das in diesen grünen Gesteinen nicht selten der Fall ist, haben wir es mit keinem Chlorit zu thun. Auch die Unterscheidung zwischen grünem schuppigem Talk und Chlorit, wo beide nur als feine Einmengungen in einem Gestein auftreten, ist oft ohne jene Feuerprobe kaum möglich, und wird um so mehr erschwert, als ohne Zweifel in unsern krystallinischen Gebirgen Umwandlungen des einen Minerales in das andere, wahrscheinlich des Talkes in den Chlorit, nicht selten Platz greifen.

Hornblendegneiss nenne ich ein grobflaseriges knotiges talkreiches schiefriges Gestein von schmutzig bräunlicher Farbe mit körnigem Quarz, grössern Orthoklaskrystallen und zahlreichen kleinern Hornblendekrystallen, das sich am Ausgang des Etzlithales in das Maderanerthal auf der östlichen Thalseite in schieferigen Blöcken vorfindet. Der Talk, bereits in etwas zersetztem Zustande, herrscht vor. Die Hornblende ist noch ziemlich frisch. Es sind das räthselhafte Gesteine von metamorphischem Ursprung.

Die Mineralien des Maderanerthales und der angrenzenden Thäler, wie Bergkrystall, Adular, Albit u. a. finden sich in den Spalten und Klüften der verschiedenen schieferigen, und besonders der quarzit- und gneissartigen, Gesteine in schönen Krystallen ausgeschieden. Jedoch die reichsten Fundstätten mannigfaltiger und wohl ausgebildeter krystallischer Mineralien scheinen, meinen Erfahrungen zufolge, an das Auftreten der Diorite und Syenite gebunden zu sein, aus deren theilweiser Zersetzung und Auslangung jene Mineralien in den Spalten des Gesteines aus wässerigen Lösungen wieder krystallinisch ausgeschieden wurden. Demnach wären die Albit- und Adularkrystalle das Auslaugungsprodukt des feldspathigen Gemengtheiles, die so zahlreich auftretenden Chloritwürmchen (der

s. g. Helminth) und die Amianthnadeln das Auslaugungsprodukt des amphibolen Gemengtheiles der Syenite und Diorite oder anderer Hornblendegesteine. [1]) In so weit eine wirkliche Zersetzung dieser Gesteine durch kohlensäurehaltige Gewässer stattfand, wurde die hiedurch ausgeschiedene Kieselsäure des Feldspathes und der Hornblende in der Form von Bergkrystallen, die kohlensaure Kalkerde in diejenigen von Kalkspathkrystallen in den Klüften abgelagert, die Talkerde theilweise zur Chloritbildung, die Alkalien zur Glimmerbildung verwendet. Aehnliche Zersetzungsprocesse fanden auch in den Schiefern Gneissen und Graniten statt.

Es ist klar, dass der Umwandlungsprocess, welchen die krystallinischen Gesteine durchgemacht haben und noch fortwährend durchmachen: die Wegführung einzelner Bestandtheile, die Umbildung schon vorhandener und das Hinzutreten neuer, auf denselben Vorgängen beruht, welche die Ausscheidung der verschiedenen Mineralien in krystallischem Zustand in den Klüften veranlasst haben. Das anliegende Gestein zeigt auch häufig alle Merkmale einer stark fortgeschrittenen Zusetzung und wenn sich auch die Krystalle bisweilen an noch ziemlich frischem Gestein abgelagert haben, so werden wir in nicht gar weiter Entfernung zersetzte Massen finden, welche den Stoff zu den Ablagerungen in den Klüften des unzersetzten Gesteines geliefert haben.

---

[1]) Die in den Klüften abgesetzten Krystalldrusen bilden in den Spalten des umgebenden Gesteins selbsständige Ablagerungen und nicht etwa die unmittelbare Fortsetzung der gleichartigen Mineralien des Nebengesteines, die hier, in den Klüften zur freien Ausbildung ihrer Krystallformen gelangt wären. Letzteres mag auch vorkommen, jedoch in unserm Gebiet nur ausnahmsweise. Die Krystalldrusen setzen in der Regel scharf am Nebengestein ab.

Die Mineralien des Maderanerthales sind schon seit Jahren den Sammlern wegen ihrer Schönheit und Mannigfaltigkeit bekannt. Insbesondere ist es der Bergkrystall, der sich durch seine Reinheit und Klarheit auszeichnet. Es genügt hier, die bekanntesten bloss zu nennen. Ausführlichere Beschreibungen haben schon die Herren Lusser und Lardy, und später, bei wiederholten Anlässen, die Herren Studer, Wiser, Volger, G. vom Rath und Andere gegeben.[1]) Neben dem Bergkrystall treten Adular, Chlorit und Amianth am häufigsten auf. Albit ist schon seltener. Noch seltener Brookit, Anatas, Titanit, Epidot; ferner Stilbit, Laumontit und Chabasit, welche drei im Etzlithale vorkommen. Der Bergkrystall erscheint in mannigfaltigen Formen und Combinationen, bald farblos, bald als Rauchtopas. Die schiefen hemiedrischen Abstumpfungsflächen, die zu trigonalen und hexagonalen Trapezœdern führen, fehlen selten. Merkwürdig sind die oft mehrmals in einander geschachtelten, und nur durch einen feinen Chloritüberzug sichtbaren Einschlüsse von Bergkrystall in Bergkrystall, ebenso die Einschlüsse von haarfeinem Amianth in demselben, welche auf das überzeugendste einer wässerigen Bildung dieser Mineralien das Wort reden, wenn es noch irgend eines Beweises bedürfte. Auch die dünnen, basisch ausgebildeten, Kalkspathtafeln, welche die Bergkrystalle oft quer durchschneiden, liefern sprechende Belege für unsere Ansicht, die übrigens wenige ernstliche Gegner mehr finden wird. Selbst die Bildung der Rutile, Brookite und Anatase aus dampfförmigen Verbindungen (mit Fluor) ist noch nicht über allen Zweifel

---

[1]) Unter den Mineralogen war ich einer der ersten, oder der erste, welcher vor etwa 10—12 Jahren die genannten Mineralien an ihren ursprünglichen Lagerstätten im anstehenden Gestein, im Maderanerthal, und zwar oberhalb Griesern, in ansehnlicher Höhe, beobachtet und gesammelt hat.

erhaben, wenn gleich sie auf einem solchen trockenen Wege künstlich dargestellt worden sind. Manche Drusen von Bergkrystall, Adular, Albit und Kalkspath sind von Chloritwürmchen (Helminth) dicht überstreut. Auf einer solchen in meinen Besitz gelangten Druse finden sich in unmittelbarer Nähe Kryställchen von Brookit und von Anatas aufgeflogen, ja an einer Stelle sitzen die Anataskrystalle direct auf den Brookittafeln auf, ein Vorkommen, das schon vor mehrern Jahren mein werther Freund, Herrn Dr. D. F. Wiser, in Zürich, der Besitzer der reichhaltigsten Sammlung alpinischer Mineralien, beschrieben hat.

Erze, ausser Magneteisenstein und Eisenoolith, und ausser Eisenkies, das in kleinen Krystallen häufig in den krystallinischen Schiefern eingewachsen vorkommt, scheinen in unserm Gebiete nirgends in bemerkenswerther Menge aufzutreten. Es wird das Vorkommen von Kupferkies angegeben, das ich aber nirgends zu sehen bekam, wohl aber Bleiglanz in ziemlich ansehnlichen grobspäthigen Einlagerungen in einem weisslichen Thon- oder Talkschiefer, der auf der Breitlauene am nördlichen Abhang des Bristenstockes, eine kleine Stunde ob Bristen, bricht. Ein noch mit der Kuppel aus dem Boden ragender alter Schmelzofen im untern Maderanerthal, am Kerstelenbach, zeigt, dass das Eisenerz in frühern Zeiten hier verschmolzen wurde.

Steinkohlen fehlen zwar auch nicht ganz, sind aber nirgends in bauwürdiger Menge in unserm Revier aufgefunden worden. Etwa zwei kleine Stunden oberhalb Bristen, am mittlern nordöstlichen Abhang des Bristenstockes, tritt ein schwaches Anthrazitlager zu Tage, eingelagert in weissen und grauen Thon- oder Talkschiefern, die ein abnormes Einfallen von bloss etwa 25° gegen Südost zeigen und wahrscheinlich einem grössern losgelösten und abgerutschten Gebirgsstück angehören. Der Anthrazit ist unrein, körnig, mit glänzenden Rutschflächen. Es ist diess dasselbe

Lager, von welchem in den Schweizerzeitungen vor einigen Jahren viel Aufhebens gemacht worden war. Jetzt ist es grösstentheils verschüttet. Die das Lager zunächst umgebenden Schiefer sind dunkelgrau bis schwarz, reich an Kohle, gleich darauf folgen hellgraue glänzende faltige Thonschiefer, die in weiss und grau gefleckte und bald in ganz weisse glänzende Schiefer übergehen. Spuren von Pflanzenresten konnte ich nirgends finden, so dass sich über das Alter dieser Kohlenschichten vorläufig nichts bestimmen lässt. Wir dürfen wohl aber einen Repräsentanten der Steinkohlenformation darin vermuthen und zwar, wenn wir die mächtigen Schieferumgebungen mit ihren Hornblendegesteinen in Betracht ziehen, eher die untere Abtheilung welche der Pflanzengrauwacke entspricht und andernorts den devonischen Schiefern zunächst liegt. Die Hauptmasse unserer oben beschriebenen krystallinischen Schiefer mit den devonischen des mittlern Europas zu parallelisiren, möchte trotz der oft auffallenden mineralogischen Uebereinstimmung und, trotz der Verwandtschaft zwischen unsern Hornblendgesteinen und den devonischen Grünsteinen in Frankreich und Deutschland, gewagt sein, so lange deutliche Versteinerungen in unsern Alpen uns zur Bestimmung noch fehlen. Wenn aber auch, wie nicht unwahrscheinlich, die ursprüngliche Ablagerung dieser Schiefer in der devonischen oder ältern carbonischen Periode erfolgte, so ist die krystallinische Umwandlung jedenfalls viel spätern Datums und möchte sich bis in die mittlere Tertiärzeit fortgesetzt haben, insofern die Hebung der Kalkalpen als eine Wirkung der krystallinischen Umbildung und Aufblähung jener ältern Eruptiv- und Sedimentgesteine zu betrachten ist.

Im mittlern Etzlithal, wo man von dem Etzliboden gegen den Rossboden ansteigt, findet man gleichfalls schwarze kohlenreiche Schiefer, die wahrscheinlich die Nähe eines

Anthrazitlagers verrathen oder wenigstens als Aequivalent eines solchen betrachtet werden können. Auch an der Reuss, etwa eine halbe Stunde oberhalb Amstäg, in der tiefen Kluft, soll ein Anthrazitlager zu Tage treten. Ob diese verschiedenen Stellen einer und derselben Formation oder demselben Schichtencomplex entsprechen, wage ich noch nicht zu unterscheiden. Ungefähr folgen sie derselben Zone. Schwarze und graue Schiefer verdanken wohl in der Regel ihre Färbung kohligen oder bituminösen Stoffen und mancher Schiefer, den man der grauen Farbe nach für Thonschiefer hält, möchte ein grau oder schwarz gefärbter Talkschiefer sein.[1] Andrerseits aber ist das talkig-schuppige Aussehen und die geringere Härte nicht immer ein untrügliches Zeichen für einen Talkschiefer, oder überhaupt für ein Talksilicat. Gewisse Thonsilicate wie Pyrophyllit und Pholerit, zeigen ein dem Talk sehr ähnliches Aussehen, unterscheiden sich aber von diesem durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr und ihren Wassergehalt.[2] Eben so schwierig ist oft die Unterscheidung zwischen dichtem Feldspath oder Felsit und dichtem Quarz. Eine nähere Prüfung dieser so häufig in unserm Gebiet in Frage kommenden Felsbestandtheile behalte ich mir für diesen Winter vor. Die vielfachen durch chemische Umwandlung veranlassten Uebergänge des einen Minerales in das andere,

---

[1]) Alle diese grauen Thon- und Talkschiefer werden vor dem Löthrohr weiss und schmelzen an Spitzen zu einem farblosen, oft blasigem Glase. Manche geben auch, im Kolben erhitzt, etwas Wasser ab.

[2]) Wir nennen dessbalb vorläufig Talkschüppchen und Talkschiefer was äusserlich wie Talk aussieht, wovon aber gar Vieles bei genauerer chemischer Untersuchung, wie ich bereits an mehreren Proben erkannt habe, sich als ein talkfreies oder talkarmes Thonsilicat erweisen wird. Genauere Analysen dieser Gesteine wären sehr wünschenswerth.

wie des Felsites in talk- oder serpentinähnliche Substanzen, werden freilich auch diese Prüfung erschweren. Chemische Analysen sind noch sehr wenige von diesen Gesteinen vorhanden.

Die Neigung der Schichten beträgt sowohl im untern, als im obern Maderanerthal, bei Bristen und in der Nähe des Hüfigletschers, auf der rechten Thalseite 50° SSO. Steigen wir aber von dem neuen Hôtel im Balmenwald, am Ende des Hüfigletschers vorbei, aufwärts, gegen die Bernhardsmatt, so sehen wir oben die weissen dünnen Talkthonschiefer, da wo sie unter den Kalkbänken des grossen Ruchen bei der Alp Gnoferfirn hervortreten, auf ansehnlicher Erstreckung, so weit überhaupt der Schichtenfall sichtbar ist, mit bloss etwa 25° SSO. einfallen. Es muss demnach hier eine Umbiegung der Schichten nach Oben stattfinden, so dass also hier die sonst regelmässige geradstrahlige Fächerstellung eine Ausnahme erlitte. Auch G. vom Rath macht in der oben erwähnten schönen Arbeit über das Quellengebiet des Rheins auf solche Umbiegungen aufmerksam. Vielleicht dürfen wir diese Umbiegung mit der Last der darauf gelagerten mächtigen Kalkmassen des Ruchi und der Windgelle in Verbindung bringen. Jedenfalls fällt in unserm Gebiet allenthalben die Fächerstellung mit der wirklichen Schichtung zusammen und ist nicht mit regelmässiger Zerklüftung (clivage, angeblich eine Wirkung des Seitendruckes) zu verwechseln, welche die Richtung der Schichten in mehr oder minder starken Winkeln durchschneidet. Im Gegentheil, wo wir stellenweise eine etwas regelmässige Zerklüftung wahrnehmen, wie an den Granitstöcken des Fellithales, so folgen die Kluftflächen nicht der Richtung der Fächerschichten, sondern nehmen eine dagegen nahezu vertikale Stellung ein. Es ist demnach kein Grund vorhanden, warum nicht die, den wirklichen Schichten, und nicht den Spaltungsklüften

entsprechenden Abtheiluugen unseres Fächers lokale Umbiegungen erleiden sollten, wie wir sie andernorts in den Alpen so ausgezeichnet wahrnehmen.

Die Kalkmassen des Ruchen und der beiden Windgellen erscheinen zwar in abweichender übergreifender Lagerung den mehr oder minder steil südlich fallenden Schichten der krystallinischen Gesteine aufgesetzt. Ich möchte jedoch nicht daraus schliessen, dass erstere wirklich auf die bereits früher steil gestellten krystallinischen Schiefer, über die Schichtenköpfe übergreifend, abgelagert worden seien. Eine gleichzeitige gewaltsame Aufrichtung sowohl der ältern krystallinischen, als der jüngern früher concordant gelagerten, juranischen Formationen, und eine damit begleitete Ueberschiebung der letztern über erstere, als Folge des Seitendruckes der emporsteigenden krystallinischen Centralmassen, dürfte um so eher anzunehmen sein als wir die fernern Wirkungen dieses Seitendruckes an den vielfach gebogenen Kalkschichten zu beiden Seiten des Urnersees wahrnehmen und ähnliche gewaltsame Störungen im Schichtenbau des Kalkgebirges auf der ganzen Nordflanke des Finsteraahornmassivs, am grossartigsten im Berner Oberland, verfolgen können. Auch A. Favre spricht sich in der Erklärung seiner geognostischen Karte von Savoien dahin aus, dass sämmtliche krystallinischen und sedimentären Schichten am Montblanc einer und derselben Erhebung ihre jetzige Stellung verdanken. Das hindert nicht, dass die Hebung eine lange Zeit gedauert haben mag und nur ruckweise schneller fortgeschritten ist.

Die Beziehungen der Hornblendegesteine zu den krystallinischen Schiefern des Maderanerthales vermochte ich noch nicht zu ermitteln, indem ich bisher keine genügend 'schlossene Stellen des Gebirges gefunden habe. Es ; das spätern Excurssionen vorbehalten.

B. Das Etzlithal.

Das Etzlithal ist ein Seitenthal des Maderanerthales und zweigt sich unweit oberhalb Bristen gegen Süden von jenem ab, indem es, im Gegensatz zu jenem, die Schichten des grossen Fächers in nord-südlicher Richtung quer durchschneidet. Die regelmässige Fächerstellung des Gebirges wird hiedurch deutlich erkennbar. Im untern Etzlithal, bei Herrelimi, fallen die Schichten ca. 60°, im mittlern, am Rossbodenfall, 70°, und im obersten Theile 75° Süd-Süd-Ost ein.

Wie aus dem Reussthal, von Amstäg nach Bristen, so führt eine ziemlich hohe und steile Stufe aus dem Maderanerthal in das Etzlithal, [1]) und weiter oben folgen noch zwei ansehnliche Staffeln, wovon die eine auf den Rossboden, die andere (der Gulmenstutz) in den Hintergrund des Thales führt, aus dem man ostwärts, über einen dritten „Stutz" in das Kreuzthal und zum Kreuzlipass gelangt. Der Etzlibach bildet über diese Staffeln hinunter hübsche Wasserfälle, am ansehnlichsten ist der unterste, der ins Maderanerthal stürzt.

Wir finden im Etzlithal nahezu dieselben Gesteine, wie im Maderanerthal, wesshalb eine nochmalige Beschreibung unterbleiben kann. Es genügt, auf das Abweichende aufmerksam zu machen. Natürlich tritt uns der vielfältige Ge-

---

*) Die so häufig in den Alpen wiederkehrenden steilen Abstürze beim Eingang vom Hauptthal in eines der Nebenthäler, wie im Reussthal und wiederum im Maderanerthal, sind wohl nicht blos einer ursprünglich tiefern Spaltung des Hauptthals, sondern namentlich auch der stärkern Erosion durch die Gletscher und die Gewässer zu zuschreiben, die im Hauptthal zusammenströmen.

steinswechsel hier noch deutlicher entgegen. Im untern Etzlithal herrschen, wie im Maderanerthal mehr die weissen, grauen und grünen Schiefer, im obern, oberhalb des Etzlibodens mehr die gröber geschichteten Quarzite und Gneisse vor, und gehen allmählig in feldspathreiche granitartige Gesteine über, jedoch unter steter Wechsellagerung mit dünnschiefrigen Gesteinen, mit Thon-, Talk-, Chlorit- und Glimmerschiefern, welche scharf gegen die gneiss- und granitartigen Gesteine abgegrenzt sind. An einem und demselben Block oder selbst an demselben Handstück können wir einen granitartigen Gneiss oder Quarzit scharf an einem Talk- oder Glimmerschiefer absetzen sehen, ohne dass an den Berührungsstellen ein allmäliger Uebergang von dem einen Gestein in das andere stattfände. Ebenso kommen wenig veränderte dichte Thonschiefer noch in der Nähe stark krystallinischer Schiefer oder gneissartiger Gesteine vor. Man findet noch im Etzlithal in einzelnen Stücken rothbraune eisenschüssige Sandsteine mit eingemengten Flasern von grauem Thonschiefer, welche den rheinischen Grauwackeschiefern zum Verwechseln ähnlich sehen und kleine Hohleindrücke, wie von Encrinitengliedern, darbieten.[1] Die Vermuthung liegt daher nahe, dass diese fast unveränderten, wie auch die metamorphosirten, Schiefer und Sandsteine grösstentheils zur Devonformation gehören möchten, wie ich schon oben anführte. Wir haben hier denselben Wechsel von dünnen

---

[1]) Auch in den krystallinischen Schiefern zeigen sich hie und da kleine Hohlräume, die vielleicht von organischen Resten, in der Regel aber von zerstörten Eisenkiesparthien, herrühren mögen. Der Schwefel des Eisenkieses ist ohne Zweifel organischen Ursprungs, ebenso die graue Färbung des Talkes und Glimmers der Talk- und Thonschiefer, so wie der Quarzitgneisse, in denen hie und da selbst der Orthoklas grau gefärbt erscheint.

schiefrigen Schichten mit dickern Bänken, wie wir ihn in den devonischen Ablagerungen der deutschen Rheingegenden und in den jurassischen Formationen unseres Juragebirges allenthalben vor uns sehen. Der Habitus des ganzen Schichtencomplexes ist noch derselbe geblieben, wie er im frühern, unveränderten Zustande war, nur die einzelnen Mineralbestandtheile dieser Gesteine haben eine chemische Umwandlung, durch Ausscheidung, Zutritt oder Austausch von Stoffen erlitten, ganz in derselben Weise, wie diess, nur genauer nachweisbar, an den einzelnen Krystallen bei ihrer Umwandlung zu Pseudomorphosen sattgefunden hat. Wir dürfen annehmen, dass dieselben Umwandlungsprocesse, welche hier einzelne Krystalle ergriffen, dort ganze Felsmassen, die ja nur Aggegrate von Krystallen sind, in gleicher Weise, mit Bebehaltung ihres ursprünglichen Habitus, metamorphosirt haben. Der bestimmte Schichtenwechsel unserer jetzigen krystallinischen Gesteine erscheint hiemit als eine wahre Pseudomorphose nach dem frühern rein sedimentären Schichtencomplex, der bei der chemischen Umwandlung seinen Habitus unverändert beibehalten hat.

Im Allgemeinen können wir demnach sagen, dass ursprünglich dünnschiefrige Ablagerungen bei ihrer krystallinischen Umwandlung schiefrig geblieben sind, und ebenso dickere Bänke mehr massigen Gesteines diesen Habitus gleichfalls beibehalten haben, und dass wir jetzt noch zwischen beiderlei Gesteinen ebenso scharfe Grenzen finden, wie in den unveränderten sedimentären Schichten.

Die jetzt noch vielverbreitete Vorstellung von der fächerförmigen Structur unserer krystallinischen Centralmassivs mit zwei Seitenflanken von rein sedimentären Schiefern, die ganz allmählig nach dem Centrum zu in Thonschiefer, Glimmerschiefer, Gneiss und zuletzt in einen rein granitischen Centralkern übergehen, entsprechend den

bekannten Montblancprofilen, muss also wenigstens für den hier in Frage stehenden Theil des Finsteraarhornmassivs und wohl für diese ganze Centralmasse modificirt werden. Die schon von Lusser und Lardy veröffentlichten Profile zeigen einen mehrfachen Wechsel granitischer und schiefriger Gesteine und entsprechen viel besser dem wirklichen Sachverhalt.

Dennoch lässt sich nicht läugnen, dass im Allgemeinen, je mehr wir, von Norden nach Süden fortschreitend, uns dem Centrum des grossen Fächers nähern, die gneiss- und granitartigen Gesteine, freilich mit mehrfachen Unterbrechungen durch schiefrige, überhand nehmen und die Schiefer zurücktreten. Es zeigt sich diess schön, wenn wir aus der Schieferregion des untersten Etzlithales mitten durch die grobgeschichteten mächtig auftretenden, gneissartigen Quarzite, zum Rossboden aufsteigen und uns dem Kreuzthal nähern, wo die Quarzite in förmliche Gneisse und Granite übergehen. Hier sind die Uebergänge von Quarzit in Granit ganz allmählige und lassen sich an derselben Gruppe gleichartiger Blöcke, die offenbar demselben Stock angehörten, oder gar an einem und demselben Block wahrnehmen. Erst haben wir schneeweisse feinkörnige reine Quarzite, dann kommen wir zu solchen, die hie und da ein Talk- oder Glimmerschüppchen oder ein glänzendes weisses Orthoklaskryställchen aufnehmen. Weiter oben im Thal nehmen Talk und Glimmer, dieser weisslich, jener graulich oder bräunlich, mehr zu und stellen sich parallel, wodurch das Gestein bereits ein gneissartiges Ansehen gewinnt. Noch weiter oben im Kreuzthal selbst und beim Kreuz, auf der Passhöhe und im ersten Hinabsteigen gegen das Strimthal, nimmt der Glimmer an Grösse und Menge der Blättchen zu, ebenso werden die Orthoklaskrystalle grösser und zahlreicher, das Gestein wird ganz granitartig, wobei nicht selten der Orthoklas gegenüber den andern

Bestandtheilen überwiegt. Der Talk scheint hier ganz oder grösstentheils durch den Glimmer ersetzt, während er in den Gneissquarziten des obern Etzlithales, vom Rossboden an, grossentheils durch den reichlich auftretenden feinschuppig-faserigen glänzenden grauen, oder bräunlichen Talk vertreten ist. Es unterliegt keinem Zweifel, dass alle diese Varietäten des Gneisses und Granites aus einem und demselben Quarzit hervorgegangen sind, der seinerseits selbst nur ein etwas veränderter Quarzsandstein ist.

In der That ist auch das gemeinsame Band, das alle diese Gesteine verbindet, der feinkörnige glasglänzende, weisse oder weisslichgraue durchscheinende Quarz, der sich als charakteristischer Gemengtheil überall einstellt, in den Quarziten und Gneissquarziten die Hauptmasse bildet, aber auch in den am meisten granitisch umgewandelten Varietäten noch immer deutlich zu erkennen ist. Es ist diess derselbe feinkörnige glänzende Quarzit, den wir in dünnen Straten oder Flasern, oder in knotigen Anschwellungen allenthalben in den krystallinischen Schiefern des Maderaner- und Etzlithales verfolgen können.

Wo also, wie hier im obern Etzlithal und Kreuzthal, der graue, nichtkörnige, sondern glasartige Quarz der gewöhnlichen Granite und Gneisse, durch diesen feinkörnigen weissen ersetzt ist, was sich ausser den Massivs des Finsteraarhorns und des St. Gotthards auch in andern alpinischen Centralmassen finden möchte, dürfen wir durch Umwandlung aus Sandsteinen und Quarziten entstandene granitische Gesteine darin vermuthen. Der körnige Quarz war bereits, als Hauptmasse des Quarzites vorhanden, Orthoklas, Glimmer und Talk wurden durch Infiltration aus entsprechenden Lösungen in das poröse Gestein eingeführt und krystallinisch darin ausge-

schieden, wie wir ähnliche durch Infiltration z. B. eisen- oder manganhaltiger Lösungen entstandene Einmengungen auch in unsern sedimentären Gebirgen finden. Man könnte vermuthen, dass die Glimmer- und Talkblättchen aus der Umwandlung eines thonigen oder talkerdehaltigen Cementes der ehemaligen Sandsteine hervorgegangen seien, was aber, der mikroskopischen Untersuchung zufolge, nicht wahrscheinlich ist. Neben Glimmer, Talk und Orthoklas, wurde wohl auch Kieselerde in gelöstem Zustande durch Infiltration eingeführt und dann neben dem schon vorhandenen feinkörnigen Quarz in grösseren glasartigen Parthien ausgeschieden, wie wir solche hin und wieder in diesen Gesteinen antreffen. Dieser graue durchscheinende Quarz gleicht dann demjenigen der gewöhnlichen Granite.

Es wäre wünschenswerth, wenn wir in dem Auftreten eines solchen charakteristischen Gemengtheiles, wie der feinkörnige Quarz, ein zuverlässiges Merkmal fänden, um metamorphische, aus sedimentären Gesteinen hervorgegangene Granite oder Gneisse, von eruptiven oder s. g. primären, überhaupt zu unterscheiden. Weitere Erfahrungen werden lehren, ob diesem Merkmal wirklich allgemeinere Geltung zukommt. Mein Zweck war bloss, die Aufmerksamkeit anderer Beobachter, denen ein grösseres Forschungsgebiet zur Verfügung steht, auf diesen Punkt zu richten. Wirklich primäre, d. h. unveränderte, Granite oder Gneisse giebt es wohl gar keine mehr. Hingegen sollte über den eruptiven oder sedimentären Ursprung gewisser Granite ins Klare zu kommen sein.

Grobkörnige Sandsteine oder Conglomerate, die eine granitische Umwandlung erlitten hätten, habe ich noch nirgends in meinem Excursionsgebiete angetroffen. Wenn solche vorkommen, so werden sie nur sehr untergeordnet auftreten.

Die Structur der schieferigen Gesteine ist zwar durch

den chemischen Metamorphismus nie gänzlich umgewandelt worden, in der Weise, dass aus einem Schiefer ein eigentlicher Gneiss oder Granit durch fortgeschrittene Umwandlung hervorgegangen wäre. Kleinere Veränderungen der Structur haben jedoch öfter stattgefunden, in der Weise, dass durch das Anwachsen von Quarzit- oder Felsitknoten oder von Orthoklaskörnern, die erst aus eingedrungenen Lösungen sich krystallinisch ausgeschieden oder um irgend einen schon vorhandenen Kern angelagert hatten, das ursprünglich glattschiefrige Gestein ein grobflaseriges knotiges Aussehen erhält, wobei die Talk- und Glimmerflasern sich wellig um die Knoten oder Krystalle herumbiegen und dem Gestein das Ansehen eines Augengneisses verleihen.

Diese knotigen, grobflaserigen Talk- oder Glimmerschiefer mit gneissartigem Aussehen treten im Maderaner- und Etzlithal in grosser Verbreitung auf, lassen sich aber leicht von Quarzitgneissen oder wirklichen Gneissen unterscheiden, indem die Talk- und Glimmerblättchen zusammenhängende Schichten bilden. Statt der feinen Zwischenstraten von körnigem Quarz, oder neben denselben, finden wir nicht selten die schon oben erwähnten dünnen Streifen oder Knoten von dichtem splittrigem Quarz oder von Felsit, die so häufig in ein ähnliches dichtes splittriges, talkartiges Mineral übergehen. Ueberdiess finden wir sowohl in diesen knotigen Talk- und Glimmerschiefern, als in den glatten krystallinischen Schiefern einzelne grössere runde Quarzkörner, von grauer Farbe und muscheligem stark glasglänzenden Bruch, zahlreich eingestreut, dieselben, die wir in ganz gleicher Weise schon in den wenig umgewandelten Thon- und Anthrazitschiefern antreffen. Ohne Zweifel haben diese schon ursprünglich eingelagerten Quarzkörner bei der allgemeinen chemisch-krystallinischen Umwandlung ihres sedimentären

Muttergesteins so viel wie keine Veränderung erlitten; sie sind geblieben, wo und wie sie waren, die dünnen blattähnlichen Schichten setzen an ihnen ab, während die Orthoklas- und Felsitknoten, die erst später durch krystallinische Ausscheidung eingedrungen und angewachsen sind, die angrenzenden Talk- und Glimmerlamellen nach oben und unten zurückbogen und dadurch eine wellige Structur auf dem Querbruch darbieten. Wir können also auch in diesen krystallinischen Schiefern, wie in den grobgeschichteten Quarziten und Gneissen, zweierlei Quarze unterscheiden, einen ältern feinkörnigen, oder in einzelnen grössern Körnern abgelagerten, und einen jüngern dichten oder glasigen, der auf nassem Wege mit Felsitsubstanz später eingedrungen ist. Weitere Umwandlungen des körnigen Quarzes, z. B. zu Talk, konnte ich nicht bemerken. Die Talk- und Glimmerstraten setzen gewöhnlich scharf an dem körnigen Quarz ab.

Eigentliche Gneisse und Granite scheinen auch im Etzlithal, nach den einzelnen Blöcken zu schliessen, nur vereinzelt und untergeordnet aufzutreten. Neben weissem Orthoklas, grauem glasigem Quarz und blassgrünem feinschuppigen Talk findet sich gewöhnlich auch dunkelgrüner oder schwarzer feinkörnig-blättriger Glimmer, der dem Talk anliegt, ziemlich spärlich eingestreut. Diese Gesteine mögen zum Theil von den benachbarten Höhen des Oberalpstockes und der Weitenalp stammen.

Neben den gewöhnlichen Talkschiefern finden sich auch im mittlern Etzlithal, so im Sellenen-Tobel am Fuss des Oberalpstockes und am obern Ende des Etzlibodens, wo man gegen den Rossboden ansteigt, Einlagerungen von eigentlichen Topfsteinen, grünlich- oder bräunlich-grau, die zu sehr dauerhaften Stubenöfen verwendet werden. Andere sind grün, lauch- bis dunkelgrün, dicht, mit splittrigem Bruche und sehen gewissen Serpentin- oder

Antigoritschiefern täuschend ähnlich. Im Kolben erhitzt gab jedoch einer dieser serpentinähnlichen Schiefer nur wenig Wasser, während der Serpentin 13% enthält. Auch schmolz das Mineral an Spitzen ziemlich leicht zu dunkelm Glase, während der Serpentin ganz unschmelzbar ist. Auf das äussere mineralogische Aussehen darf man nicht zu viel Werth legen, wie wir schon oben an grünen Schiefern gesehen haben, die man leicht für Chloritschiefer gehalten hätte.

Ueber die Umwandlung der noch unveränderten Thon- und Mergelschiefer zu Talk- und Glimmerschiefern wage ich keine weitere Vermuthung, so lange wir das ursprüngliche Gestein nicht näher kennen. Nur soviel sei bemerkt, dass Talk- und Glimmerschüppchen bald vereinzelt, bald in zusammenhängenden Ueberzügen sich nicht blos in der Richtung der eigentlichen Schichten, sondern nach den verschiedensten Richtungen, wo irgend eine feine Kluft bestand, angesiedelt haben, ganz in der Weise, wie wir diess auch an den Quarzitgneissen sehen. Alle Klüfte sind mit einer Talkhaut überzogen, die wohl nur auf nassem Wege, aus Lösungen, sich abgesetzt hat. Die Hauptmasse der Talk- und Glimmerstraten kann jedoch nur durch Umwandlung der frühern, vorherrschend thonigen, Straten unter Zutritt neuer Substanzen, namentlich der Alkalien und der Talkerde, auf nassem Wege hervorgegangen sein. Dasselbe gilt natürlich auch von den aus Sandsteinen und Kalksteinen hervorgegangenen Quarziten, gneissartigen oder granitartigen Gesteinen, die nur auf nassem Wege, durch Abführung bisheriger Bestandtheile und Hinzutreten neuer, nach chemischer Anziehung, ihre allmählige Umwandlung zu den jetzigen krystallinischen Gesteinen erlitten haben. — Eine krystallinische Umwandlung früherer rein sedimentärer Gesteine durch blosse Erwärmung, ohne Zutritt neuer Stoffe, lässt sich nur

in seltenen Fällen annehmen, nur in denen, wo das ursprüngliche sedimentäre und das umgewandelte krystallinische Gestein wirklich dieselbe chemische Zusammensetzung zeigen; aber selbst die Umwandlung des dichten Kalksteins in körnigen Marmor auf heissem trocknem Wege ist noch nicht völlig bewiesen.

Dass die Talkerde, sowie die Alkalien, Kali und Natron, bald an Kohlensäure, bald an Kieselerde gebunden und in den diese Gesteine durchdringenden Gewässern gelöst, bei diesen Umwandlungen eine grosse Rolle spielten, kann nicht bezweifelt werden [1]. Der nähere Verlauf dieses Umwandlungprocesses wird sich an der Hand der Analyse und mit Vergleichung der Pseudomorphosen allmählig aufklären. Das Eisen wirkte allenthalben, wenn auch mehr untergeordnet, mit. Die Alkalien lieferten den Stoff zur Feldspath- und Glimmerbildung, die gelöste Talkerde veranlasste die Umwandlungen in Talk, Topfstein, Serpentin und Chlorit [2]. Die durch die Gewässer in Circulation gesezten Stoffe sind selbst wieder aus der Zersetzung anderer krystallinischen Gesteine, sedimentärer und eruptiver hervorgegangen, die ihrerseits selbst früher

---

[1]) Auch Thonerde ist ohne Zweifel in diesen alkalischen Gewässern mit in Lösung getreten, und hat sich bei der Neubildung der Talke, Glimmer und Feldspathe betheiligt.

[2]) Wir dürfen wohl annehmen, dass hie und da Feldspath qua Feldspath, Hornblende qua Hornblende aus den in Zersetzung befindlichen Graniten und Syeniten aufgelöst und andernorts in Klüften wieder abgesetzt wurden. In der Regel aber mochten bei der Zersetzung jener Felsarten nicht ihre Mineralien selbst, sondern deren nähere Bestandtheile, die Alkalien, die Thon-, Talk- und Kalkerde, so wie die Kieselerde und das Eisenoxydul in Lösung gegangen sein und sich erst hier begegnet und zu neuen Combinationen verbunden haben.

eine Umwandlung erlitten haben. Doch dürfen wir zunächst an die Gneisse, Granite, Syenite, Diorite und ähnliche Gesteine von wahrscheinlich eruptivem Ursprung denken, deren Zersetzung das Hauptmaterial zur Umwandunserer krystallinischen Schiefer geliefert hat. .. Das gang- und stockförmige Auftreten der Granite im Fellithal und der Hornblendegesteine im Etzli- und Maderanerthal scheint für diese Ansicht eines eruptiven Ursprungs zu sprechen. Allenthalben sind sie gangförmig zwischen die steil aufgerichteten Schiefer in der Richtung der Schichten eingedrungen und haben in dem Maasse, als sie selbst der Zersetzung unterlagen, durch den Austritt der einzelnen Bestandtheile, namentlich der bereits genannten, der Alkalien, der Thon-, Talk- und Kalkerde, des Eisen- und Manganoxyduls und der Kieselerde, die Umwandlung der benachbarten geschichteten und steil aufgerichteten Gesteine bewirkt. Ein grosser Theil der Thonerde bleibt dann an Kieselerde und Wasser gebunden, im Zustande eines Kaolins, als Caput mortuum in jenen zersetzten Gesteinen zurück, wenn sie nicht mechanisch durch die Gewässer fortgespült wird. Auch von diesen Zersetzungen finden wir im Maderaner- und Etzlithal zahlreiche Beispiele.

Hornblendegesteine, namentlich Syenite und Diorite, aber auch Hornblende- und Strahlsteinschiefer treten sowohl im untern, als im obern Etzlithal, und noch im Kreuzthal inmitten der granitischen Gesteine an verschiedenen Stellen zu Tage. Sie sind schon oben, beim Maderanerthal, beschrieben worden. Ich erinnere hier nur an die gleichfalls erwähnten seltsamen, graulichen oder bräunlichen Talkschiefer, mit eingewachsenen dunkelgrünen Hornblendekryställchen, des untern Etzlithales, die wohl derselben Zone angehören. Wir sehen auch hier, dass der in den Klüften ausgeschiedene Amianth und wurmförmige Chlorit augenscheinlich aus der Auflösung der Horn-

steinswechsel hier noch deutlicher entgegen. Im untern Etzlithal herrschen, wie im Maderanerthal mehr die weissen, grauen und grünen Schiefer, im obern, oberhalb des Etzlibodens mehr die gröber geschichteten Quarzite und Gneisse vor, und gehen allmählig in feldspathreiche granitartige Gesteine über, jedoch unter steter Wechsellagerung mit dünnschiefrigen Gesteinen, mit Thon-, Talk-, Chlorit- und Glimmerschiefern, welche scharf gegen die gneiss- und granitartigen Gesteine abgegrenzt sind. An einem und demselben Block oder selbst an demselben Handstück können wir einen granitartigen Gneiss oder Quarzit scharf an einem Talk- oder Glimmerschiefer absetzen sehen, ohne dass an den Berührungsstellen ein allmäliger Uebergang von dem einen Gestein in das andere stattfände. Ebenso kommen wenig veränderte dichte Thonschiefer noch in der Nähe stark krystallinischer Schiefer oder gneissartiger Gesteine vor. Man findet noch im Etzlithal in einzelnen Stücken rothbraune eisenschüssige Sandsteine mit eingemengten Flasern von grauem Thonschiefer, welche den rheinischen Grauwackeschiefern zum Verwechseln ähnlich sehen und kleine Hohleindrücke, wie von Encrinitengliedern, darbieten. [1]) Die Vermuthung liegt daher nahe, dass diese fast unveränderten, wie auch die metamorphosirten, Schiefer und Sandsteine grösstentheils zur Devonformation gehören möchten, wie ich schon oben anführte. Wir haben hier denselben Wechsel von dünnen

---

[1]) Auch in den krystallinischen Schiefern zeigen sich hie und da kleine Hohlräume, die vielleicht von organischen Resten, in der Regel aber von zerstörten Eisenkiesparthien, herrühren mögen. Der Schwefel des Eisenkieses ist ohne Zweifel organischen Ursprungs, ebenso die graue Färbung des Talkes und Glimmers der Talk- und Thonschiefer, so wie der Quarzitgneisse, in denen hie und da selbst der Orthoklas grau gefärbt erscheint.

schiefrigen Schichten mit dickern Bänken, wie wir ihn in den devonischen Ablagerungen der deutschen Rheingegenden und in den jurassischen Formationen unseres Juragebirges allenthalben vor uns sehen. Der Habitus des ganzen Schichtencomplexes ist noch derselbe geblieben, wie er im frühern, unveränderten Zustande war, nur die einzelnen Mineralbestandtheile dieser Gesteine haben eine chemische Umwandlung, durch Ausscheidung, Zutritt oder Austausch von Stoffen erlitten, ganz in derselben Weise, wie diess, nur genauer nachweisbar, an den einzelnen Krystallen bei ihrer Umwandlung zu Pseudomorphosen sattgefunden hat. Wir dürfen annehmen, dass dieselben Umwandlungsprocesse, welche hier einzelne Krystalle ergriffen, dort ganze Felsmassen, die ja nur Aggegrate von Krystallen sind, in gleicher Weise, mit Bebehaltung ihres ursprünglichen Habitus, metamorphosirt haben. Der bestimmte Schichtenwechsel unserer jetzigen krystallinischen Gesteine erscheint hiemit als eine wahre Pseudomorphose nach dem frühern rein sedimentären Schichtencomplex, der bei der chemischen Umwandlung seinen Habitus unverändert beibehalten hat.

Im Allgemeinen können wir demnach sagen, dass ursprünglich dünnschiefrige Ablagerungen bei ihrer krystallinischen Umwandlung schiefrig geblieben sind, und ebenso dickere Bänke mehr massigen Gesteines diesen Habitus gleichfalls beibehalten haben, und dass wir jetzt noch zwischen beiderlei Gesteinen ebenso scharfe Grenzen finden, wie in den unveränderten sedimentären Schichten.

Die jetzt noch vielverbreitete Vorstellung von der fächerförmigen Structur unserer krystallinischen Centralmassivs mit zwei Seitenflanken von rein sedimentären Schiefern, die ganz allmählig nach dem Centrum zu in Thonschiefer, Glimmerschiefer, Gneiss und zuletzt in einen rein granitischen Centralkern übergehen, entsprechend den

Der Quarz ist nicht feinkörnig, wie in den unzweifelhaft aus Quarziten durch Metamorphismus hervorgegangenen Graniten des Etzli- und Kreuzthales, sondern glasig, graulich mit starkglänzendem muscheligem Bruch, durchscheinend und in unregelmässig abgegränzten Parthien den übrigen Bestandtheilen des Granites gleichförmig beigemengt. Der sonst so leicht erkennbare feinkörnige Quarz fehlt. Zwischen dem glasigen Quarz und dem Orthoklas schieben sich allenthalben vielfach gebogene Flasern von dichtem hellgrünem Talk ein, hie und da durch anliegende weisse mikroskopische Talkschüppchen mit Perlmutterglanz schimmernd, und überall von dem gleichfalls anliegenden dunkelgrünen oder fast schwarzen feinkörnigen oder feinschuppigen Glimmer begleitet, dessen zarte dünne Flittern an Masse gegenüber den andern Bestandtheilen sehr zurückstehen. Dieser dunkelgrüne feinschuppige Glimmer ist sehr charakteristisch für die Granite und Gneisse unseres Gebietes. Hie und da sind Quarz und Orthoklas mit dünnen Häutchen einer lauchgrünen Substanz überzogen, deren Farbe ganz an Epidot erinnert.

In den Granitstöcken des Fellithales fehlt, so weit wenigstens meine Beobachtungen reichen, die steile, südlich fallende, Schichtenstellung der Schiefer und Quarzite, dagegen zeigen sie eine sehr regelmässige, mit Schichtung leicht zu verwechselnde Zerklüftung, die sich aber fast rechtwinklig zu den Schiefern stellt, so dass die Granitbänke statt steil südlich, sanft nördlich einfallen und hiedurch schon von Weitem von jenen zu unterscheiden sind. Dass überall in unserm Excursionsgebiet, oder speciell im Fellithal, die eigentlichen Granite diese von der Fächerstellung so stark abweichende fast horizontale Zerklüftung zeigen, wage ich noch nicht zu behaupten, ehe ich meine Excursionen weiter ausgedehnt habe. Sie scheint jedoch hier die Regel zu sein, obschon sich natürlich

hin und wieder auch andere mehr vertikale Kluftrichtungen darbieten, wie das bei einem so ausgezeichnet massigen Gestein, das in hausgrossen Blöcken herumliegt, ganz begreiflich ist [1]).

Die eruptive Natur dieser stockförmig mitten im Gneiss- und Schiefergebiet auftretenden, abnorm zerklüfteten, massigen Granite scheint mir kaum mehr zweifelhaft, so sehr ich auch bis dahin, den neuern Ansichten folgend, geneigt war, sämmtlichen Gneissen und Graniten unserer alpinen Centralmassen ebenso gut, wie den krystallinischen Schiefern, einen metamorphischen Ursprung aus sedimentären Gesteinen zuzuschreiben. Gneiss und Granit sind der herrschenden Ansicht nach nur die Endglieder dieser langsamen krystallinischen Umbildung bis zum gänzlichen Verwischen der Merkmale ihres sedimentären Ursprunges.

Wir dürfen wohl jetzt noch diese letztere Ansicht für viele Gneisse und Granite unserer Alpen, und wohl auch anderer krystallinischer Gebirge festhalten. Sie ist auf zu viel sorgfältige Beobachtungen gegründet, und passt auch für die granitähnlichen Gesteine des Kreuz- und Etzlithales. Das hindert aber keineswegs die Annahme, oder vorläufig die Vermuthung, dass nicht alle Gneisse und Granite einen sedimentären Ursprung haben, dass es auch Gneisse oder wenigstens Granite gebe, die aus der Tiefe in mehr oder minder flüssiger oder breitartiger Form, wie die vulkanischen Massen, emporgedrungen sind und die geschichteten Gesteine durchbrochen haben, wobei wir

[1]) Vergeblich suchen wir die östliche Fortsetzung der Granitstöcke des Fellithales im Etzlithal, an der Ostseite des Bristenstockes, wo sie vermuthlich in grösserer Tiefe geblieben sind, wogegen die Schiefer hier fortsetzen.

in seltenen Fällen annehmen, nur in denen, wo das ursprüngliche sedimentäre und das umgewandelte krystallinische Gestein wirklich dieselbe chemische Zusammensetzung zeigen; aber selbst die Umwandlung des dichten Kalksteins in körnigen Marmor auf heissem trocknem Wege ist noch nicht völlig bewiesen.

Dass die Talkerde, sowie die Alkalien, Kali und Natron, bald an Kohlensäure, bald an Kieselerde gebunden und in den diese Gesteine durchdringenden Gewässern gelöst, bei diesen Umwandlungen eine grosse Rolle spielten, kann nicht bezweifelt werden [1]. Der nähere Verlauf dieses Umwandlungprocesses wird sich an der Hand der Analyse und mit Vergleichung der Pseudomorphosen allmählig aufklären. Das Eisen wirkte allenthalben, wenn auch mehr untergeordnet, mit. Die Alkalien lieferten den Stoff zur Feldspath- und Glimmerbildung, die gelöste Talkerde veranlasste die Umwandlungen in Talk, Topfstein, Serpentin und Chlorit [2]. Die durch die Gewässer in Circulation gesezten Stoffe sind selbst wieder aus der Zersetzung anderer krystallinischen Gesteine, sedimentärer und eruptiver hervorgegangen, die ihrerseits selbst früher

---

[1]) Auch Thonerde ist ohne Zweifel in diesen alkalischen Gewässern mit in Lösung getreten, und hat sich bei der Neubildung der Talke, Glimmer und Feldspathe betheiligt.

[2]) Wir dürfen wohl annehmen, dass hie und da Feldspath qua Feldspath, Hornblende qua Hornblende aus den in Zersetzung befindlichen Graniten und Syeniten aufgelöst und andernorts in Klüften wieder abgesetzt wurden. In der Regel aber mochten bei der Zersetzung jener Felsarten nicht ihre Mineralien selbst, sondern deren nähere Bestandtheile, die Alkalien, die Thon-, Talk- und Kalkerde, so wie die Kieselerde und das Eisenoxydul in Lösung gegangen sein und sich erst hier begegnet und zu neuen Combinationen verbunden haben.

eine Umwandlung erlitten haben. Doch dürfen wir zunächst an die Gneisse, Granite, Syenite, Diorite und ähnliche Gesteine von wahrscheinlich eruptivem Ursprung denken, deren Zersetzung das Hauptmaterial zur Umwand- unserer krystallinischen Schiefer geliefert hat. .. Das gang- und stockförmige Auftreten der Granite im Fellithal und der Hornblendegesteine im Etzli- und Maderanerthal scheint für diese Ansicht eines eruptiven Ursprungs zu sprechen. Allenthalben sind sie gangförmig zwischen die steil aufgerichteten Schiefer in der Richtung der Schichten eingedrungen und haben in dem Maasse, als sie selbst der Zersetzung unterlagen, durch den Austritt der einzelnen Bestandtheile, namentlich der bereits genannten, der Alkalien, der Thon-, Talk- und Kalkerde, des Eisen- und Manganoxyduls und der Kieselerde, die Umwandlung der benachbarten geschichteten und steil aufgerichteten Gesteine bewirkt. Ein grosser Theil der Thonerde bleibt dann an Kieselerde und Wasser gebunden, im Zustande eines Kaolins, als Caput mortuum in jenen zersetzten Gesteinen zurück, wenn sie nicht mechanisch durch die Gewässer fortgespült wird. Auch von diesen Zersetzungen finden wir im Maderaner- und Etzlithal zahlreiche Beispiele.

Hornblendegesteine, namentlich Syenite und Diorite, aber auch Hornblende- und Strahlsteinschiefer treten sowohl im untern, als im obern Etzlithal, und noch im Kreuzthal inmitten der granitischen Gesteine an verschiedenen Stellen zu Tage. Sie sind schon oben, beim Maderanerthal, beschrieben worden. Ich erinnere hier nur an die gleichfalls erwähnten seltsamen, graulichen oder bräunlichen Talkschiefer, mit eingewachsenen dunkelgrünen Hornblendekryställchen, des untern Etzlithales, die wohl derselben Zone angehören. Wir sehen auch hier, dass der in den Klüften ausgeschiedene Amianth und wurmförmige Chlorit augenscheinlich aus der Auflösung der Horn-

stock [1]). Ebenso sind andere grosse Granitblöcke, die bei Hütten im Fellithal an der beschriebenen Stelle herumliegen, völlig frei von solchen Gneisseinmengungen. In diesen eckigen, scharf abgegrenzten Gneissbrocken bloss Ausscheidungen der Granitmasse erblicken zu wollen, heisst der Natur Zwang anthun. Das ist nicht der Eindruck, den der Anblick dieser merkwürdigen Granitblöcke auf uns macht, obgleich allerlei Ausscheidungen in Granit vorkommen mögen, die mit eingebackenen Bruchstücken verwechselt werden können. Aus den Vogesen kam mir neulich in der schönen Sammlung des verstorhenen Herrn Jos. Köchlin-Schlumberger in Mülhausen ein Handstück von röthlichem Granit zu Gesicht, das mit schwarzem Glimmerschiefer, ohne Zweifel ursprünglich als Einschluss, zusammengewachsen war, also ein ähnliches, nur noch auffallenderes Vorkommen, wie im Fellithal [2]). Es wird sich überhaupt herausstellen, dass die krystallinischen Gesteine der Alpen keine Vorkommnisse darbieten, die nicht auch in andern Gebirgen beobachtet werden, und dass die Processe des Metamorphismus, hier wie dort, überall dieselben sind.

Wenn einerseits die Hebung und Zerreissung der Kalkalpen durch das Hervordrängen der krystallinischen Massen der Centralalpen bedingt wurde, so verdankten diese letztern ihre Hebung dem Aufsteigen der alten Eruptivgesteine, der Granite und Syenite, sowie der chemischen Umwandlung der aufgerichteten ältern sedimentären Ge-

---

[1]) Ein ausgezeichnet grobkörnigen Talkgneiss finden wir in der Nähe von ähnlichem grobkörnigen Granit im obern Fellithal.

[2]) Solche Vorkommnisse deuten mit Bestimmtheit auf eine breiartige Beschaffenheit des die fremden scharfeckigen Gesteinsfragmente einhüllenden Eruptivgesteins. Dieses sowohl, wie jene haben dann später weitere Umwandlungen erlitten.

steine. Die Hebung der Alpen erscheint daher im Grossen und Ganzen als eine Wirkung der Krystallisation. Wie das gefrierende Wasser jetzt noch die Felsspalten auseinander treibt, so wurden durch die Krystallbildung der auf nassem Wege in die Spalten und Schichten der sedimentären Gesteine eingeführten gelösten Mineralsubstanzen, die Gesteinsmassen aufgeschwollen und auseinander getrieben und hiemit fortgesetzt und vollendet, was die eruptiven Gesteine begonnen hatten.

Auch die Syenite und Diorite unseres Gebietes machen mir nach ihrem ganzen Auftreten durchaus den Eindruck von eruptiven Gesteinen Sie möchten den Grünsteinen in deutschen devonischen Schiefern entsprechen. Nähmen wir an, dass auch die Syenite und Diorite, ebenso wie die Granite, ohne Ausnahme, aus sedimentären Gesteinen durch chemische Umwandlung hervorgegangen seien, so könnte man fragen: Woher stammt denn das Material, welches die ungeheure Menge von Talk, Glimmer, Feldspath und Hornblende für diese granitischen Gesteine geliefert hat und das in unsern gewöhnlichen sedimentären Mergelschiefern, Sand- und Kalksteinen noch nicht vorhanden war? Geben wir auch zu, dass bereits früher durch Umwandlung entstandene krystallinische Gesteine durch ihre Zersetzung und Auslaugung den Stoff zur chemischen Umwandlung jüngerer sedimentärer Gesteine geliefert haben, so können wir fragen, woher jene die zu ihrer Metamorphose nöthigen Stoffe entnommen haben. Die Frage würde also nur um einen Schritt zurück gestellt, dem andere ähnliche Schritte folgen würden. Wir würden also zuletzt auf unbekannte, in unbekanten Tiefen liegende, Massen zurückgeführt, auf ein X, dessen Lösung in weite Ferne gerückt ist. Schwerlich ist auf diesem Wege der Frage des Metamorphismus besser beizukommen. Nehmen wir hingegen den eruptiven Ursprung gewisser Granite,

Syenite und Diorite, oder ähnlicher Gesteine an, die in gang- oder stockförmigen Massen die geschichteten Gesteine durchsetzen, wie wir das in unserm krystallinischen Schiefergebiet allenthalben sehen, so erklärt sich die chemische Umwandlnng der umliegenden sedimentären Schichten ganz einfach durch die seitliche Infiltration von Lösungen der zur Talk-, Glimmer-, Feldspath- und Hornblendebildung nöthigen Stoffe, die sich bereits in den granitischen Eruptivmassen vorfinden und durch deren Zersetzung frei werden. Es findet ein Wandern der Stoffe von einer Schicht zur andern, und zwar auf nassem Wege statt. Hier wird ein Granit zersetzt, und dort wird aus seinem gelösten Material, durch Zufuhr und Austausch von Stoffen, wie bei der Umbildung der Pseudomorphosen, ein Mergelschiefer, ein Sand- oder Kalkstein von rein sedimentärem Ursprung in ein gneiss- oder granitähnliches Gestein übergeführt. Zu Gneiss zerfallene Granite oder Syenite können selbst wieder durch Zufuhr frischen Stoffes in regenerirte umgewandelt werden, die schwer von frischen, ursprünglichen, zu unterscheiden sind.

Ist es gestattet aus wenigen, auf einem sehr beschränkten Gebiet angestellten Wahrnehmungen vorläufig einige Schlüsse zu ziehen, so möchten wir sie in folgenden Sätzen zusammen fassen:

1. Es giebt Granite oder granitartige Gesteine sowohl eruptiven, als sedimentären Ursprungs. Die einen, wie die andern haben Umwandlungen erlitten, am meisten die sedimentären.

2. Im Kreuz- und Etzlithal sehen wir granitische Gesteine von sedimentärem Ursprung, die mit den wirklichen Schiefern in regelmässiger fächerförmiger Schichtung wechsellagern und durch feinkörnigen Quarz charakterisirt sind. Sie zeigen alle Uebergänge von reinen Quarziten in Gneisse und Granite.

3. Im Fellithal treten stockförmig grobkörnige Granite auf, von wahrscheinlich eruptivem Ursprung, die eine den fächerförmigen Schichten gegenüber abnorme, fast horizontale Zerklüftung zeigen und durch grauen durchscheinenden Glasquarz charakterisirt sind.

4. Die Syenite, Diorite und andern Hornblendegesteine sind gleichfalls eruptiven Ursprungs, die Hornblende führenden gneissartigen Talkschiefer ausgenommen.

5. Die in Klüften abgelagerten krystallisirten Mineralien gehen aus der Zersetzung des Nebengesteines, insbesondere der Syenite und Diorite, auf nassem Wege, hervor.

6. Im Maderaner-, Kreuz- und Etzlithal und am Bristenstock herrschen die krystallinischen Schiefer stark vor und zeigen alle Stufen der Umwandlung, doch so, dass die Art der ursprünglichen Schichtung erhalten bleibt und jetzt noch, wie im ursprünglich sedimentären Zustand, dünne Schiefer und dickere Bänke vielfach mit einander wechsellagern. Aus Schiefern gehen wieder Schiefer hervor, aus massigen Bänken massige Gesteine.

7. Die Umwandlung der ursprünglich sedimentären Ablagerungen zu krystallinischen Gesteinen, zu Schiefern, Gneissen u. s. w., kann, wie die Ausscheidung der einzelnen krystallisirten Mineralien in den Klüften, nur auf nassem Wege erfolgt sein.

8. Die Hebung der Alpen rührt nicht bloss von dem Empordringen eruptiver Massen, sondern grossentheils von der langsamen krystallinischen Umwandlung der sedimentären und eruptiven Gesteine her.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

VIERTER THEIL. DRITTES HEFT.

BASEL.

SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG.

1866.

CHEMIE.

Mittheilungen von C. F. Schönbein

Vom Juli 1865 bis Juli 1866.

I.

Ueber den wahrscheinlichen Zusammenhang des Vermögens gewisser thierischer Absonderungsstoffe, bestimmte Krankheitserscheinungen im Organismus zu verursachen, mit ihrer Fähigkeit, das Wasserstoffsuperoxid in Sauerstoff und Wasser umzusetzen.

Vor einigen Jahren habe ich auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass alle organische Materien, welche Gährungen zu bewirken vermögen, auch die ähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zu zerlegen und es ist von mir gleichzeitig gezeigt worden, dass durch das ganze Pflanzen- und Thierreich Substanzen albuminöser Art verbreitet seien, welche ähnlich den Fermenten das Wassersuperoyid katalysiren. Auch habe ich die allgemeine Thatsache festgestellt, dass mit dem Gährungserregenden Vermögen der Fermente gleichzeitig ihre

Fähigkeit verloren gehe, HO_2 zu zerlegen und hieraus den Schluss gezogen, dass die Gährungsursache, von welcher Art sie auch sein möge, die Gleiche sei, durch welche die Katalyse des Superoxides bewerkstelligt werde. An dieses Verhalten der Fermente wurde die Vermuthung geknüpft, dass viele der gewöhnlichen und ungewöhnlichen Stoffswandelungen, welche im lebenden Organismus stattfinden, ihrer nächsten Ursache nach vergleichbar seien der Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure durch die gewöhnliche Hefe oder derjenigen des Amygdalins in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl durch das Emulsin, der Zusammensetzung des Traubenzuckers aus Stärke und Wasser durch die Diastase u. s. w.. Es für wahrscheinlich haltend, dass manche krankheitserzeugende thierischen Absonderungsstoffe fermentartige Materien seien und die durch sie im Organismus verursachten stofflichen Veränderungen zu der Klasse der Gährungserscheinungen gehören, habe ich unlängst mit einigen derartigen Ausscheidlingen Versuche angestellt, deren Ergebnisse für die Physiologen und Aerzte einiges Interesse haben dürften.

Da vor einigen Monaten die natürlichen Blattern in unserer Stadt herrschten und desshalb viele Personen mit Kuhpockengift geimpft wurden, so benützte ich die Gelegenheit, mit dieser Materie die angedeuteten Untersuchungen zu beginnen und da erwähntermaassen das Vermögen HO_2 zu zerlegen, allen Fermenten gemeinsam ist, so suchte ich zunächst zu ermitteln, ob dem Kuhpockengift diese katalytische Wirksamkeit zukomme.

Wurden einige Tropfen des durchsichtigen Impfstoffes in einige Gramme verdünnten Wasserstoffsuperoxides eingeführt, so traten bald zahlreiche Bläschen an der thierischen Flüssigkeit auf und erfolgte nach kurzer Zeit eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas. Bekanntlich verlieren die Fermente ihr gährungserregendes Ver-

mögen und somit auch gegenüber dem Wasserstoffsuperoxid ihre katalytische Wirksamkeit bei einer Temperatur, die den Siedpunkt des Wassers noch nicht erreicht, und meine Versuche haben gezeigt, dass unter diesen Umständen auch das Kuhpockengift seine Fähigkeit HO_2 zu zerlegen, des Gänzlichen einbüsse. Wurde diese in Capillarröhrchen eingeschlossene Materie nur für wenige Augenblicke in siedendes Wasser getaucht, so brachte sie nachher nicht die geringste Wirkung mehr auf HO_2 hervor, verhielt sich dieselbe also wie die Fermente.

Hängt nun die katalytische Wirksamkeit des Pockengiftes irgendwie mit seiner Fähigkeit zusammen, im gesunden Organismus spezifisch physiologische Wirkungen hervorzubringen, d. h. die künstlichen Blattern zu erzeugen, so wird dasselbe, einmal seines katalytischen Vermögens durch irgend ein Mittel beraubt, auch nicht mehr physiologisch wirksam sein können.

Wenn ich recht unterrichtet bin, weiss man schon längst, dass durch Erhitzung das Kuhpockengift die Fähigkeit verliert im menschlichen Körper die Pusteln zu erzeugen, es lag mir aber daran, die Richtigkeit der Thatsache durch neue Versuche festgestellt zu sehen und die Herren Professor Socin und Dr. Bernoulli waren so gefällig, auf meinen Wunsch im hiesigen Krankenhaus vergleichende Versuche anzustellen, deren Ergebnisse keinen Zweifel darüber walten liessen, dass der Impfstoff, welcher das Wasserstoffsuperoxid nicht mehr zu katalysiren vermochte, auch seine specifisch physiologische Wirksamkeit verloren hatte Fünf erwachsene Personen wurden an dem einen Arme mit Pockengift geimpft, welches das Wasserstoffsuperoxid lebhaft zerlegte, am andern Arme mit der gleichen Materie, deren katalytische Wirksamkeit aber vorher durch kurzes Erhitzen in siedendem Wasser aufgehoben worden war, und wie zu vermuthen stand, so kam es auch: an allen

fünf Personen erwies sich das unveränderte Pockengift physiologisch wirksam, während auf den mit dem vorher erhitzten Stoffe geimpften Armen keine Pusteln sich bildeten.

Da bekanntlich die natürlichen Blattern in hohem Grade ansteckend sind, so lag die Vermuthung nahe, dass darin ebenfalls eine fermentartige Materie enthalten und daher mit dem Vermögen begabt sei, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren und die Ergebnisse der im hiesigen Spital auf meine Veranlassung hin von Herrn Dr. Bernoulli angestellten Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt.

Dass die bei den syphilitischen Krankheiten auftretenden Absonderungsstoffe von kräftigster physiologischer Wirksamkeit sind und in den gesunden Körper eingeführt darin eine Reihe aussergewöhnlicher stofflicher Umsetzungen veranlassen, ist seit Jahrhunderten leider eine nur allzu bekannte Thatsache. Vermuthend, dass die besagten Krankheiten, vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet, ebenfalls Gährungserscheinungen seien und durch spezifische Fermente verursacht werden, stellte ich Versuche mit den beiden von der heutigen Medizin angenommenen syphilitischen Ansteckungsstoffen an: nämlich mit dem Tripper- und Chankergifte, welche mir durch die Gefälligkeit meines Collegen, des Oberarztes der chirurgischen Abtheilung des hiesigen Krankenhauses, Herrn Prof. Socin, zur Verfügung gestellt wurden. Das eine Gift war das eiterige Secret einer mit Tripper behafteten Harnröhre, das Andere frischer Chankereiter. Beide Absonderungsstoffe zersetzten das Wasserstoffsuperoxid mit stürmischer Heftigkeit, so dass mir bis jetzt noch keine pflanzliche oder thierische Materie vorgekommen ist, deren katalytische Wirksamkeit derjenigen der beiden erwähnten Gifte gleich käme, selbst

die der Blutkörperchen nicht ausgenommen, welche in dieser Beziehung doch so sehr sich auszeichnen.

Wie aber diese den Fermenten zukommende Wirksamkeit durch Erhitzung rasch aufgehoben wird, so auch diejenige der syphilitischen Gifte, welche, nachdem sie nur kurze Zeit der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt worden, völlig gleichgültig gegen das Wasserstoffsuperoxid sich verhielten. Es wäre wünschenswerth gewesen, durch Versuche zu ermitteln, ob die fraglichen ihrer katalytischen Wirksamkeit beraubten Gifte auch das Vermögen verloren hätten, syphilitische Krankheitserscheinungen im gesunden Körper hervorzurufen; begreiflicherweise liessen sich dieselben aber nicht so leicht anstellen, wie diejenigen mit dem Pockengifte. Aus Gründen der Analogie lässt sich jedoch vermuthen, dass sie physiologisch ebenso unwirksam sich verhalten, wie der Kuhpockenimpfstoff, dem man sein Vermögen entzogen, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren, und wäre dem so, so dürften wir wohl annehmen, dass die syphilitischen Gifte zu der Klasse der spezifischen Fermente gehören und somit auch, dass die dadurch im Organismus hervorgerufenen primitiven Krankheiten in chemischer Hinsicht wenigstens ächt Gährungserscheinungen seien.

Die bis jetzt vorliegenden Thatsachen machen es nach meinem Dafürhalten sehr wahrscheinlich, dass allen thierischen Ausscheidlingen, welche mit dem Vermögen begabt sind, spezifisch-physiologische Wirkungen d. h. eigenthümliche Krankheiten zu verursachen, auch dem Wasserstoffsuperoxide gegenüber eine katalytische Wirksamkeit zukomme, wesshalb es mir wünschenswerth erscheint, dass in grössern Krankenhäusern über diesen nicht unwichtigen Gegenstand vergleichende Versuche angestellt werden, welche sich um so eher ausführen lassen, als hierzu weiter Nichts nöthig ist als einiges verdünnte Wasserstoffsuper-

oxid, welches man sich leicht aus einem chemischen Laboratorium verschaffen oder selbst darstellen kann.

Da schon so viele Fälle von stofflichen Um-, Zusammen- oder Zersetzungen organischer Materien bekannt sind, welche ausserhalb des Organismus durch Fermente verursacht werden können, so ist viel Grund für die Vermuthung vorhanden, dass auch innerhalb des Pflanzen- und Thierkörpers ähnliche Vorgänge normaler und abnormer Art stattfinden und namentlich eine Anzahl menschlicher Krankheiten wirkliche Gährungserscheinungen seien. Trotz meines völligen Laienthumes in physiologischen und pathologischen Dingen, glaube ich doch vom chemischen Standpunkte aus annehmen zu dürfen, dass es für Physiologie und Therapie von grosser Wichtigkeit sei, die nächste Ursache jeder Krankheit und namentlich Solcher kennen zu lernen, welche auf einer aussergewöhnlichen Blutveränderung beruhen, sei diese eine allgemeine oder nur örtliche. Allerdings wüssten wir noch nicht sehr viel, wenn auch festgestellt wäre, welche Krankheiten als Gährungserscheinungen anzusehen seien, und durch welches spezifische Ferment eine Jede derartiger Krankheiten verursacht würde; denn so lange das ganze Gebiet der Gährungserscheinungen uns noch unverständlich ist, müssen uns auch die Gährungskrankheiten noch eben so räthselhaft bleiben als z. B. die Umsetzung des Traubenzuckers in Weingeist und Kohlensäure durch die Hefe. Da wir aber nur Schritt für Schritt zum Verständniss der Naturerscheinungen gelangen und hiezu vor Allem eine volle Kenntniss der thatsächlichen Bedingungen nöthig ist, unter welchen Jene eintreten, so wäre immerhin schon etwas gewonnen, wenn einmal mit Sicherheit ermittelt wäre, welche Krankheiten Gährungserscheinungen seien und durch welche spezifische Fermente sie eingeleitet werden; denn von selbst springt die Bedeutung in die Augen, welche eine solche Kenntniss für die rationelle Therapie

haben müsste. Die nächste Ursache einer Krankheit beseitigen, heisst sie heilen und so lange uns Jene unbekannt ist, tappen wir im Dunkeln. Seit man weiss, dass die nächste Ursache der Krätze eine Milbe ist, so tödtet man durch dieses oder jenes hiezu geeignete Mittel das krankmachende Thierchen und ist die Heilung des Uebels sicher.

Bestünde nun zwischen der katalytischen (gegenüber von HO_2) und physiologischen Wirksamkeit eines thierischen Ansteckungsstoffes z. B. des syphilitischen Giftes der von mir vermuthete Zusammenhang, so müsste durch jedes Mittel, welches die erstere Wirksamkeit aufhöbe, auch die Andere zerstört werden, woraus weiter folgte, dass ein solches Mittel rechtzeitig angewendet die durch den Ansteckungsstoff erzeugte Krankheit heilen würde. Versteht sich von selbst dass die chemische Zersetzung eines solchen fermentartigen Giftes die Aufhebung seiner beiden Wirksamkeiten zur Folge haben müsste und in der That heilt man auch einige der Krankheiten, welche ich für Gährungserscheinungen zu halten geneigt bin, durch Mittel, welche eine solche Zerstörung bewerkstelligen z. B. durch Brennen, Höllenstein, Mercurialien u. s. w.

Was die katalytische Wirksamkeit mancher organischen Materien betrifft, so lässt sie sich auch durch Mittel aufheben, welche in chemischer Hinsicht keine zersetzende Wirkung auf Jene hervorzubringen scheinen, wie z. B. nach meinen Versuchen alle keimungsfähigen Pflanzensaamen, welche das Wasserstoffsuperoxid nach Art des Platins zerlegen, dieser Fähigkeit dadurch beraubt und zugleich auch keimungsunfähig werden, dass man dieselben einige Zeit der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes aussetzt. Ebenso verlieren die Schaalen roher Kartoffeln und noch andere Pflanzengebilde ihr Vermögen HO_2 zu katalysiren, nachdem sie nur kurze Zeit in wässerigem HS gelegen, woraus jedoch nicht folgt, dass die katalytische Wirksam-

keit aller organischen Materie durch den Schwefelwasserstoff aufgehoben werde. So z. B. habe ich nicht finden können, dass die oben erwähnten syphilitischen Gifte durch Behandlung mit HS unwirksam gegen das Wasserstoffsuperoxid werden, obwohl mir die wenigen darüber angestellten Versuche zu zeigen scheinen, dass das katalytische Vermögen jener Substanzen dadurch merklich stark geschwächt werde. Es ist kaum daran zu zweifeln, dass es ausser HS noch andere Mittel gebe, welche, ohne eine eigentliche chemische Zersetzung der Fermente zu bewerkstelligen, die katalytische Wirksamkeit der Letztern aufzuheben vermögen und fände sich ein solches z. B.für die syphilitischen Gifte, so würde dadurch wahrscheinlich auch deren physiologische Wirksamkeit, will sagen ihre Ansteckungsfähigkeit zerstört werden. Leicht sieht man aber ein, dass die chemische Natur einer Materie, die ein organisches Gift zerstören, somit als Heilmittel dienen und in den Organismus eingeführt werden soll, nicht gleichgültig ist und bei seiner Anwendung wesentlich darauf Bedacht genommen werden muss, welche sonstige Wirkungen ein solches Mittel hervorbringe, dann würde dasselbe auch die Materia peccans zerstören; aber anderweitige Uebelstände herbeiführen, so könnte selbstverständlich von ihm kein Gebrauch gemacht werden.

Es wäre daher wohl der Mühe werth, dass mit Ansteckungsstoffen, z. B. mit den syphilitischen Giften Versuche zunächst in der Absicht angestellt würden, zu ermitteln, durch welche chemischen Agentien die angedeuteten Materien ihres Vermögens beraubt werden, das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff umzusetzen. Da es wahrscheinlich ist, dass diese katalytische Wirksamkeit durch verschiedenartige chemischen Mittel aufgehoben wird, so dürfte unter ihnen doch das Eine mehr als die Andern für die Einführung in den Organismus und somit

zur Anstellung von Heilversuchen sich eignen. Eine solche Untersuchung könnte daher wohl zur Auffindung dieser oder jener Materie führen, von welcher bis jetzt noch kein Gebrauch als Heilmittel z. B. der Syphilis gemacht worden.

Bei der Dunkelheit, in welche noch so viele pathologischen Vorgänge gehüllt sind, muss meines Bedünkens jeder neue auf Thatsachen gestützte Gesichtspunkt, den man jenen Vorgängen abgewinnt, wünschenswerth erscheinen schon desshalb, weil ein solcher zu neuen Untersuchungen Anlass gibt. Und wie auf allen Gebieten der Forschung es geschieht, dass unter der Leitung selbst irriger Voraussetzungen nicht selten werthvollste Wahrheiten gefunden werden, so steht auch zu hoffen, dass diess der Fall sein werde, wenn berufene Hände in der angedeuteten Richtung experimentelle Forschungen über die durch thierische Absonderungsstoffe verursachten Krankheitserscheinungen unternehmen würden.

Um noch einmal auf die thierischen Secrete zurückzukommen, welche mit dem Vermögen begabt sind, im gesunden Körper die gleiche Krankheit zu erzeugen, in Folge deren sie gebildet worden und die ich für Fermente halte, so denke ich, dass dieser Annahme die Thatsache nicht widerspreche, gemäss welcher gewisse organische Verbindungen nur durch bestimmte Fermente in eine bestimmte Gährung versetzt werden, wie z. B. der Traubenzucker durch die Hefe in die Weingährung. Es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die normalen albuminosen Blutbestandtheile, namentlich das Eiweiss und der Blutfaserstoff es seien, auf welche die damit in Berührung gesetzten thierischen Fermente stofflich verändernd einwirken und bekannt ist, dass je nach der spezifischen Natur des in den Organismus eingeführten Fermentes, wie z. B. des Kuhpockengiftes dadurch eigenthümliche Veränderungen des Blutes verursacht werden, wesentlich verschieden von den-

jenigen, welche ein anderes Ferment verursacht z. B. das syphilitische Gift. Es sind mit andern Worten die Gährungserzeugnisse, welche aus der Umsetzung der gleichen organischen Materie (dem Eiweiss u. s. w.) hervorgehen, verschieden, je nachdem durch dieses oder jenes Ferment eine örtliche oder allgemeine Blutveränderung eingeleitet wird. Dass die gleichen organischen Verbindungen durch ungleiche Fermente verschiedenartig verändert werden können, zeigt z. B. der Traubenzucker, welcher durch die gewöhnliche Hefe in Weingeist und Kohlensäure, durch alten Käs u. s. w. in Milchsäure umgesetzt wird, und Fälle dieser Art gibt es noch mehrere.

Schliesslich muss ich noch die Fachmänner um Nachsicht bitten, dass ich gewagt habe, mich auf ein mir völlig fremdes Erscheinungsgebiet zu stellen und darüber Ansichten zu äussern, welche im Munde eines Laien etwas vermessen klingen dürften. Da jedoch der lebendige Organismus eine Werkstätte ist, in welcher ohne Unterlass mannigfaltigste Stoffswandelungen stattfinden und mit diesen physiologische Vorgänge, also auch Krankheitserscheinungen innigst verknüpft sind, so mag dem Chemiker doch gestattet sein, auch von seinem Standpunkt aus pathologische Gegenstände einer gewissen Art in den Bereich seiner Untersuchungen zu ziehen.

II.

Einige Angaben über die Blutkörperchen.

Bekanntlich besitzt auch das vollkommen entfaserte Blut in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren

und ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass dasselbe diese Eigenschaft den in ihm enthaltenen Blutkörperchen verdanke. Auch habe ich schon vor Jahren die Thatsache ermittelt, dass das gleiche Blut durch Eintrocknen sein katalytisches Vermögen nicht einbüsse und die wässrige Lösung desselben gleich dem frischen faserlosen Blute die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermöge.

Bei meinen neulichen Untersuchungen über das Cyanin habe ich Gelegenheit gehabt, zwischen der Lösung des bei mässiger Temperatur getrockneten entfaserten Blutes und dem frischen einen Wirkungsunterschied chemischer Art wahrzunehmen, den ich um so eher erwähnen möchte, als er vielleicht eine physiologische Bedeutung hat.

Nach meinen Versuchen verhält sich das Wasserstoffsuperoxid gleichgültig gegen das Cyaninwasser (Wasser durch die alkoholische Lösung des Cyanins gebläuet), wie schon daraus erhellt, dass die Färbung dieser Flüssigkeit durch HO_2 nicht verändert wird, während der freie — oder (z. B. in PbO_2) gebundene ozonisirte Sauerstoff dieselbe beinahe augenblicklich zum Verschwinden bringt. Fügt man aber zu dem HO_2-haltigen noch deutlichst gefärbten Cyaninwasser eine verhältnissmässig nur sehr kleine Menge der Lösung getrockneten faserlosen Blutes, so entbläuet sich dasselbe zwar nicht augenblicklich, doch aber ziemlich bald, ohne dass die blaue Farbe der Flüssigkeit durch irgend ein Mittel sich wieder herstellen liesse, was mir zu beweisen scheint, dass unter den erwähnten Umständen das Cyanin zerstört werde.

Da diese Entfärbung des Cyaninwassers nur bei Anwesenheit von HO_2 eintritt und letzteres hierbei verschwindet, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Zerstörung des genannten Farbstoffes durch das zweite Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsuperoxides bewerkstelliget werde und die Blutkörperchen des eingetrockneten Blutes es seien,

unter deren Einfluss der besagte Sauerstoff zur Oxidation d. h. Zerstörung des Cyanins bestimmt wird.

Das frische entfaserte Blut, ob für sich allein oder mit Wasser verdünnt dem HO_2-haltigen Cyaninwasser beigefügt, wirkt zwar auch entbläuend auf diese Flüssigkeit ein, aber ungleich langsamer, als dies die Lösung des getrockneten Blutes thut, wie daraus zu ersehen ist, dass von zwei gleichen Portionen desselben HO_2-haltigen Cyaninwassers diejenige, welche mit der Lösung des getrockneten Blutes vermischt worden, schon längst entbläuet ist, während die mit frischem entfasertem Blute versetzte Portion noch wenig verändert erscheint. Auf welchem Grunde der bezeichnete Wirkungsunterschied beruhet, weiss ich nicht zu sagen; jedenfalls beweist derselbe, dass beim Eintrocknen die Blutkörperchen eine Veränderung erleiden mit Bezug auf den Einfluss, welchen sie auf die chemische Thätigkeit des zweiten Sauerstoffäquivalentes von HO_2 gegenüber dem Cyanin ausüben. Diese Blutkörperchen wirken auf den besagten Sauerstoff kräftiger chemisch bethätigend ein, als dies diejenigen des frischen Blutes thun.

Die beschriebenen Versuche wurden mit entfasertem Ochsenblut angestellt und so oft mit gleichem Erfolge wiederholt, dass über den erwähnten Wirkungsunterschied beider Blutarten für mich kein Zweifel walten konnte. Es scheint mir nun wünschenswerth zu sein, dass auch mit dem Blute anderer Thiere und namentlich mit dem venösen und arteriellen des gesunden Menschen ähnliche Versuche angestellt werden. Da es möglich ist, dass die Blutkörperchen in gewissen krankhaften Zuständen des Organismus anders als im gesunden sich verhalten, so möchte ich den Physiologen anrathen, sich des HO_2-haltigen Cyaninwassers zu bedienen, um mit Hülfe dieses Mittels vielleicht als Thatsache festzustellen, dass die chemisch-physiologische Wirksamkeit der Blutkörperchen mit gewissen Zuständen

und ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass dasselbe diese Eigenschaft den in ihm enthaltenen Blutkörperchen verdanke. Auch habe ich schon vor Jahren die Thatsache ermittelt, dass das gleiche Blut durch Eintrocknen sein katalytisches Vermögen nicht einbüsse und die wässrige Lösung desselben gleich dem frischen faserlosen Blute die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermöge.

Bei meinen neulichen Untersuchungen über das Cyanin habe ich Gelegenheit gehabt, zwischen der Lösung des bei mässiger Temperatur getrockneten entfaserten Blutes und dem frischen einen Wirkungsunterschied chemischer Art wahrzunehmen, den ich um so eher erwähnen möchte, als er vielleicht eine physiologische Bedeutung hat.

Nach meinen Versuchen verhält sich das Wasserstoffsuperoxid gleichgültig gegen das Cyaninwasser (Wasser durch die alkoholische Lösung des Cyanins gebläuet), wie schon daraus erhellt, dass die Färbung dieser Flüssigkeit durch HO_2 nicht verändert wird, während der freie — oder (z. B. in PbO_2) gebundene ozonisirte Sauerstoff dieselbe beinahe augenblicklich zum Verschwinden bringt. Fügt man aber zu dem HO_2-haltigen noch deutlichst gefärbten Cyaninwasser eine verhältnissmässig nur sehr kleine Menge der Lösung getrockneten faserlosen Blutes, so entbläuet sich dasselbe zwar nicht augenblicklich, doch aber ziemlich bald, ohne dass die blaue Farbe der Flüssigkeit durch irgend ein Mittel sich wieder herstellen liesse, was mir zu beweisen scheint, dass unter den erwähnten Umständen das Cyanin zerstört werde.

Da diese Entfärbung des Cyaninwassers nur bei Anwesenheit von HO_2 eintritt und letzteres hierbei verschwindet, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Zerstörung des genannten Farbstoffes durch das zweite Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsuperoxides bewerkstelliget werde und die Blutkörperchen des eingetrockneten Blutes es seien,

nigen der Respiration nicht namhaft erweiterte. Von dieser Ansicht geleitet habe auch ich, so weit der Gegenstand in das Bereich des Chemikers fällt zu wiederholten Malen mit den Blutkörperchen und einigen Geweben mich beschäftiget, von welchen Letztern ich gezeigt habe, dass sie gleich den Blutkörperchen das Wasserstoffsuperoxid lebhaft katalysiren; und wenn es mir von meinem rein chemischen Standpunkt aus auch nicht gelingen konnte, die bezeichnete physiologische Aufgabe zu lösen, so haben, wie ich glaube, die Ergebnisse meiner dessfallsigen Bemühungen uns doch mit einigen Thatsachen bekannt gemacht, welche dazu beitragen dürften, uns der Lösung des grossen Räthsels der Respiration näher zu führen.

Man darf es sich indessen nicht verhehlen, dass Untersuchungen der angedeuteten Art äusserst schwierig sind und zwar hauptsächlich desshalb, weil nach meinem Dafürhalten durchaus ganz neue Forschungswege aufgefunden werden müssen, bevor wir hoffen dürfen, zu dem gesteckten Ziel zu gelangen Diese Nothwendigkeit scheint mir schon aus der negativen Thatsache hervorzugehen, dass die Bahnen auf welchen wir bereits Jahrzehnte lang wandeln, uns dem Ziele noch nicht viel näher gebracht haben, als ihm schon Lavoisier gestanden, trotz unsäglich viel verwendeter Arbeit und Mühe. Oder sollte aus dem geringen Erfolg so zahlreicher Bemühungen nicht zu schliessen sein, dass der Gegenstand bis jetzt noch nicht an der rechten Seite gefasst worden sei und der Hauptschlüssel zur Lösung des Räthsels uns immer noch fehle?

So lange die fundamentalen Thatsachen einer Erfahrungswissenschaft noch unbekannt sind, müht man sich vergeblich ab, die von ihnen bedingten Erscheinungen erklären zu wollen; ist doch die Erklärung einer secundären Thatsache nichts anderes als die Zurückführung derselben auf eine primitive. So z. B. ist erst nach der Entdeckung

des Electromagnetismus durch Oerstédt und der Magneto-Electricität durch Faraday der Zusammenhang eingesehen worden, welcher zwischen den vorher schon längst bekannten electrischen und magnetischen Erscheinungen besteht.

Ich fürchte fast, dass die auf die Respiration bezügliche fundamentale Thatsache noch zu entdecken und dieser Mangel die Hauptursache der Langsamkeit des Fortschrittes der Physiologie auf diesem Gebiete sei. Die Entdeckung fundamentaler Thatsachen wird aber in der Regel nur von divinatorischen oder intuitiven Köpfen gemacht, deren es zu allen Zeiten nur wenige gibt, wesshalb man sich auch nicht verwundern darf, dass wahres Wissen im Ganzen so langsam sich erweitert.

Zum Schlusse will ich für diejenigen, welche geneigt sein sollten, die oben angedeuteten Versuche anzustellen noch bemerken, dass 100 Gramme destillirten Wassers, erst mit eben so viel amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft etwa zwei Minuten lang zusammengeschüttelt und dann filtrirt, schon so viel Wasserstoffsuperoxid enthalten, um die besagte Wirkung der Lösung des eingetrockneten Blutes wahrnehmen zu können. Wird dieses HO_2-haltige Wasser durch etwa zwanzig Tropfen concentrirter Cyaninlösung gebläuet und dann mit 5—6 Tropfen der Blutlösung vermischt, so wird die blaue Färbung der Flüssigkeit schon nach wenigen Minuten verschwunden sein, während das gleiche cyanin- nnd HO_2-haltige und mit frischem Blute versetzte Wasser eine viel längere Zeit zu seiner Entfärbung bedarf,

---

III.

Beitrag zur nähern Kenntniss des Wasserstoffsuperoxides.

Dem Entdecker dieser merkwürdigen Sauerstoffverbindung ist es nicht entgangen, dass dieselbe um so langsamer freiwillig sich zersetzte, je stärker sie mit Wasser verdünnt ist; meines Wissens wird jedoch allgemein angenommen, dass wie wasserhaltig HO_2 auch immer sein möge, es doch die Siedhitze nicht aushalten könne, ohne sofort in HO und O zu zerfallen. Da Thenard die so äusserst empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid, welche uns heutigen Tages zu Gebot stehen, noch nicht kannte, so war es diesem Chemiker auch nicht möglich, den Grad des schützenden Einflusses zu bestimmen, welchen das Wasser auf HO_2 ausübt. Bei dem theoretischen Interesse, welches sich an das in Rede stehende Superoxid knüpft, schien es mir aber wünschenswerth zu sein, besagten Einfluss etwas genauer, als bisher geschehen, zu ermitteln und die von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben zu Ergebnissen geführt, welche auffallend und unerwartet genug sind und die ich desshalb der Veröffentlichung für werth erachte.

Meinen frühern Mittheilungen gemäss gehört die wässrige Lösung des Kalipermanganates nicht nur zu den empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid, sondern gewährt uns auch das bequemste Mittel, das im Wasser enthaltene HO_2 auf das Genaueste quantitativ zu bestimmen, welche analytische Anwendbarkeit auf der Thatsache beruht, dass unter geeigneten Umständen ein Aequivalent des in Wasser gelösten Salzes durch fünf Aequ. Wasserstoffsuperoxides entfärbt d. h. die im Permanganat enthaltene Säure zu Manganoxidul reducirt wird. — Da in dem übermangan-sauren Kali ziemlich genau 25 % ozonisirten d. h. desjegen thätigen Sauerstoffes (⊖) enthalten sind, welcher mit

dem zweiten Sauerstoffäquivalent (⊕) des Wasserstoffsuperoxides zu neutralem Sauerstoff (O) sich auszugleichen vermag gemäss der Gleichung $Mn_2O_2⊖_5 + 5HO⊕ = 2MnO + 5HO + 10\,O$, so sind in 400 Milligrammen des Permanganates 100 Milligr. ⊖ enthalten. Wird nun die genannte Salzmenge in 99,6 Gr. Wassers gelöst, so enthält jedes Gramm dieser noch tief gefärbten Flüssigkeit 1 Milligr. ⊖ und entsprechen somit jede 8 Gramme der Lösung, welche durch HO_2-haltiges Wasser entfärbt werden, eben so vielen Milligr. ⊕ oder 17 Milligr. Wasserstoffsuperoxides, in diesem Wasser enthalten. Würden also 100 Gr. solchen Wassers z. B. 24 Gr. der titrirten Permanganatlösung zu entfärben vermögen, so wären darin 3×17 Milligr. oder $^1/_{1960}$ HO_2 enthalten. Ich will jedoch nicht unbemerkt lassen, dass die Uebermangansäure durch das Wasserstoffsuperoxid nur dann vollständig zu Oxidul reducirt wird, wenn das auf HO_2 zu prüfende Wasser mittelst SO_3, NO_5 u. s. w. gehörig ausgesäuert ist, unter welchen Umständen Mangan- nebst Kalisulfat u. s. w. sich bildet, welche Salze farblos in dem vorhandenen Wasser gelöst werden.

Zunächst theile ich die Ergebnisse einiger Versuche mit, welche mit stark verdünntem Wasserstoffsuperoxid in der Absicht angestellt wurden, das Verhalten desselben in der Siedhitze kennen zu lernen.

1) 100 Gr. HO_2-haltigen Wassers, welche nur 1 Gr. der titrirten Permanganatlösung zu entfärben vermochten, in 14 Minuten auf 10 Gr. eingedampft, entfärbten davon noch 0,7 Gr.

2) 100 Gr. HO_2-haltigen Wassers, welche Gr. 10 Permanganatlösung entfärbten, in 12 Minuten ebenfalls auf den zehnten Theil eingedampft, vermochten noch 6,75 Gr. der Salzlösung zu entfärben

3) 100 Gr. HO_2-haltigen Wassers, welche 50 Gr. der titrirten Lösung entfärbten, in 13 Minuten auf 10 Gr. ein-

gedampft, entfärbten noch 23 Gr. des gelösten Permanganates.

4) 100 Gr. HO_2-haltigen Wassers, welche 145 Gr. Permanganatlösung zu entfärben vermochten, in 12 Minuten auf 10 Gr. eingedampft, entfärbten noch 60 Gr. der Salzlösung.

5) 50 Gr. HO_2-haltigen Wassers, welche 200 Gr. der titrirten Flüssigkeit entfärbten, in wenig Minuten bei heftigstem Sieden auf 2,5 Gr. eingedampft, vermochten noch 47 Gr. der Salzlösung zu entfärben.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche erhellt zunächst, dass stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid die Siedhitze auszuhalten vermag, ohne sofort gänzlich zerlegt zu werden und dann zeigen sie auch, dass dasselbe unter diesen Umständen noch merklich sich conzentriren lässt. Das bei meinen Versuchen dienende, an HO_2 reichste Wasser, war das unter § 5 erwähnte, von welchem 1 Gr. 4 Gr. Permanganatlösung entfärbte, während 1 Gr. des eingedampften Wassers 19 Gr. der gleichen Lösung zu entfärben vermochte, woraus erhellt, dass Letzteres 4 $^3/_4$ mal reicher an HO_2 war, als eine gleiche Menge des uneingedampften Wassers Zu den gleichen Folgerungen führen auch die Ergebnisse der übrigen Versuche und vergleicht man die unter §§ 1—5 enthaltenen Angaben unter einander, so geht daraus hervor, dass die verschiedenen HO_2-haltigen Flüssigkeiten unter sonst gleichen Umständen um so weniger an HO_2 einbüssten, je reicher sie an Wasser waren. Bei welchem Verdünnungsgrade das Wasserstoffsuperoxid aufhört, in der Siedhitze sich conzentriren zu lassen, habe ich noch nicht ermittelt; es ist jedoch kaum daran zu zweifeln, dass es einen solchen gebe.

Es fragt sich nun, was aus dem bei den erwähnten Versuchen verschwundenen HO_2 geworden — ob es durch die Wärme zerlegt oder auch ein Theil desselben unzersetzt

verdampft worden sei. Zur Beantwortung dieser Frage wurde folgender Versuch angestellt. Von 50 Gr. HO_2-haltigen Wassers, welche 40 Gr. Permanganatlösung zu entfärben vermochten, destillirte ich in einer verhältnissmässig grossen Retorte 30 Gr. ab, ohne die Flüssigkeit ganz bis zum Sieden zu erhitzen und es fand sich, dass das angesäuerte Destillat ein halbes Gramm der titrirten Salzlösung entfärbte, woraus erhellt, dass in jener Flüssigkeit noch ein volles Milligramm HO_2 enthalten war, welches unter den obwaltenden Umständen nicht anders als im dampfförmigen Zustande aus der Retorte in die Vorlage gelangt sein konnte. Kaum ist nothwendig, noch ausdrücklich zu bemerken, dass auch das bei voller Siedhitze erhaltene Destillat noch HO_2-haltig ist, also unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen vermag u. s. w., wesshalb angenommen werden darf, dass ein kleiner Theil des Wasserstoffsuperoxides, welches bei offenem Abdampfen des HO_2-haltigen Wassers in der Siedhitze verschwindet, als solches dampfförmig in die Luft gehe und weiter unten sollen Mittel angegeben werden, mit deren Hülfe die HO_2-Haltigkeit des weggehenden Dampfes leicht sich erkennen lässt.

Noch ist zu erwähnen, dass die beschriebene Conzentration des verdünnten Wasserstoffsuperoxides in Porzellanschaalen bewerkstelliget wurde und obwohl für gewiss gelten konnte, dass in gegebenen Fällen das Material des Abdampfgefässes einen zersetzenden Einfluss auf das vorhandene HO_2 ausüben werde, so wollte ich mich hievon doch auch noch durch Versuche überzeugen. Zu diesem Behufe wurden 100 Gr. HO_2-haltigen Wassers, welche 10 Gr. Permanganatlösung zu entfärben vermocht hätten, in einer Platinschaale bis auf 30 Gr. eingedampft und weit entfernt, dass dieser Rückstand an HO_2 relativ reicher als die uneingedampfte Flüssigkeit gewesen wäre, enthielt derselbe davon

auch keine Spur mehr, wie daraus hervorgieng, dass er weder die geringste Permanganatlösung zu entfärben, noch mit Beihülfe verdünnter Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister zu bläuen vermochte. Uebereinstimmende Ergebnisse wurden mit Silberschaalen erhalten, welche Thatsachen somit keinen Zweifel darüber walten liessen, dass diese Metallgefässe einen zersetzenden Einfluss auf HO_2 ausgeübt hatten.

Dass das verdünnte Wasserstoffsuperoxid selbst in der Siedhitze sich conzentriren lässt, beruht selbstverständlich auf dem gleichen Grunde, wesshalb dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit Hülfe der Luftpumpe und conzentrirter Schwefelsäure beinahe gänzlich entwässert werden kann: es ist die Spannung des HO_2-Dampfes eine geringere als diejenige des Wassers d. h. unter sonst gleichen Umständen verdampft Letzteres rascher, als diess das Wasserstoffsuperoxid thut, welche Thatsache übrigens dem Entdecker dieser Verbindung recht wohl bekannt war. Da meinen Versuchen gemäss auch die Cellulose zu den vielen organischen Materien gehört, gegen welche HO_2 sich gleichgültig verhält, so musste ich vermuthen, dass ungeleimtes Papier oder reine Leinwand, mit verdünntem Wasserstoffsuperoxid getränkt auch nach dem Austrocknen noch einiges HO_2 zurückhalten werde und die Ergebnisse meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Versuche ausser Zweifel gestellt, wie diess aus den nachstehenden Angaben erhellen wird.

Tauchte ich Streifen weissen Filtrirpapiers in Wasser, welches ein halbes Prozent HO_2 enthielt und liess man dieselben bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, so zeigten sie in diesem Zustande noch folgende Reaktionen.

1) Mit Bleiessig benetzt färbten sie sich sofort braungelb.

2) In ein Gemisch verdünnter Ferridcyankalium- und Eisenoxidsalzlösung eingetaucht färbten sie sich rasch blau.

3) Ebenso bläuten sie sich beim Eintauchen in verdünnten und mit einiger Eisenvitriollösung versetzten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste.

4) Auch färbten sie sich deutlichst blau beim Eintauchen in verdünnte SO_3-haltige Chromsäurelösung.

5) Ebenso, wenn auch nicht augenblicklich bläueten sich die Streifen beim Eintauchen in frisch bereitete und mit Blutkörperchen versetzte Guajactinktur.

6) Mit Indigotinktur erst gebläut und dann in verdünnte Eisenvitriollösung getaucht, wurden sie rasch entfärbt.

7) Ebenso verhielten sich die mit alkoholischer Cyaninlösung gebläueten Streifen beim Eintauchen in die obengenannte Salzlösung. Wie man sieht, gehören alle diese Reaktionen dem Wasserstoffsuperoxid an, welches meinen frühern Versuchen gemäss aus dem Bleiessig Bleisuperoxid, aus einem Gemisch von Ferridcyankalium- und Eisenoxidsalzlösung Berlinerblau fällt, die SO_3-haltige Chromsäurelösung für sich allein —, den Jodkaliumkleister unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung —, die frische Guajaktinktur mit Beihülfe der Blutkörperchen bläut und die Indigotinktur wie auch die Cyaninlösung unter Beisein verdünnter Eisenvitriollösung sofort entbläut. Natürlich liessen sich die erwähnten Reaktionen auch mit dem wässrigen Auszuge der besagten Papierstreifen hervorbringen, wesshalb es keinem Zweifel unterliegen kann, dass dieselben auch im trockenen Zustande noch merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid zurückhielten.

Bewahrt man nach dem Trocknen das HO_2-haltige Papier in dicht verschlossenen Flaschen auf, so bringt es noch nach Wochen die vorhin erwähnten Reaktionen hervor, während dasselbe in freier Luft gelassen siemlich bald sein HO_2

verliert und zwar bei höherer Temperatur rascher als bei niederer und alles Uebrige sonst gleich in freiströmender Luft schneller als in stagnirender. Die Hauptursache dieses Verlustes ist ohne Zweifel in der Verdampfung des Wasserstoffsuperoxides zu suchen, wie daraus erhellt, dass ein Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres neben einem trockenen HO_2-haltigen Streifen in einer verschlossenen Flasche aufgehangen, im Laufe einiger Stunden deutlichst sich bläuet, welche Färbung in diesem Falle nur durch kleine Mengen HO_2-Dampfes, von dem HO_2-haltigen Papier herrührend, verursacht werden kann.

Noch muss ich einer hieher gehörigen Thatsache erwähnen, die einige Beachtung verdienen dürfte. Liess man zwei mit dem gleichen HO_2-haltigen Wasser getränkte Papierstreifen erst lufttrocken werden und hing man nun einen derselben in einer verschlossenen lufthaltigen Flasche auf, deren Boden mit Vitriolöl bedeckt war, so zeigte derselbe nach vier Wochen die HO_2-Reaktionen noch in so augenfälliger Weise, dass er, z. B. mit Bleiessig benetzt, beinahe ebenso stark, als anfänglich sich bräunte, während der andere in einer bloss lufthaltigen aber ebenfalls verschlossenen Flasche aufbewahrte Streifen die besagte Reaktion nicht mehr hervorbrachte, obwohl in ihm mit Hilfe der empfindlicheren Reagentien noch schwache Spuren von HO_2 sich nachweisen liessen. Aus diesen Angaben scheint zu erhellen, dass, alles Uebrige sonst gleich, das an dem Papier haftende Wasserstoffsuperoxid in wasserfreier Luft langsamer als in der feuchten verschwindet.

Meine Versuche haben des Fernern gezeigt, dass HO_2-haltige Papierstreifen, in einer mit stark ozonisirter Luft erfüllten Flasche aufgehangen, nach wenigen Stunden nicht mehr auf HO_2 reagirte, während die Enden solcher Streifen, welche man in die freie Luft ragen liess, noch deutlichst die HO_2-Reaktionen hervorbrachten. Da meinen frü-

heren Erfahrungen zufolge HO_2 durch das Ozon zerstört, d. h. zu Wasser reduzirt wird, so lässt sich aus dieser Thatsache das Verschwinden des Wasserstoffsuperoxides in dem erwähnten Versuche leicht erklären.

In Folge der unaufhörlich in der Atmosphäre stattfindenden elektrischen Entladungen muss in derselben auch fortwährend gewöhnlicher Sauerstoff in Ozon übergeführt werden, dessen Anwesenheit bekanntlich dargethan wird durch die Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers, welches man einige Zeit der Einwirkung frei strömender Luft aussetzt. Da nun das atmosphärische, e enso wie das künstlich erzeugte Ozon reducirend auf das Wasserstoffsuperoxid einwirken muss, so bin ich geneigt anzunehmen, dass ein kleiner Theil des in den besagten Papierstreifen enthaltenen HO_2 durch den Ozongehalt der Atmosphäre zerstört werde.

Ich gehe nun zur Angabe der Mittel über, durch welche der bei niedern und höhern Temperaturen sich bildende HO_2-Dampf sicher und leicht erkannt werden kann. Hängt man einen vorher über Vitriolöl vollständig ausgetrockneten Streifen Filtrirpapiers in einer Flasche auf, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, welches nur $^1/_{200}$ HO_2 oder noch weniger enthält, so wird derselbe schon nach einem einständigen Verweilen in dem Gefässe mit so viel HO_2 beladen sein, dass er, mit verdünntem, einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung enthaltenden Jodkaliumkleister übergossen, sich deutlichst bläuet und auch die sonstigen das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Wirkungen hervorbringt. Alles Uebrige sonst gleich, beladet sich das Papier um so rascher und reichlicher mit HO_2, je höher die Temperatur und je concentrirter d s angewendete Superoxid ist, wobei ich nicht unbemerkt lassen will, dass selbst bei 0° das Papier nach einigen Stunden als HO_2-haltig sich erweist. Erhitzt man in einem Kolben verdünntes HO_2 nahezu bis zum Sieden, so braucht ein Papierstreifen kaum eine

Minute lang in dem Gefässe zu verweilen, um schon in augenfälligster Weise die HO_2-Reaktionen hervorbringen zu können. Die unter diesen Umständen erfolgende Beladung des Papiers mit Wasserstoffsuperoxid ist natürlich nur durch die Annahme erklärlich, dass dasselbe bei niedriger wie höherer Temperatur als solches sich verflüchtige und sein Dampf vom Papier in ähnlicher Weise wie derjenige des Wassers verschluckt werde. Das einfachste Mittel, den bei verschiedenen Wärmegraden gebildeten HO_2-Dampf nachzuweisen, bietet uns das Jodkaliumstärkepapier dar. Bekanntlich scheidet aus dem Jodkalium auch das Wasserstoffsuperoxid schon für sich allein Jod aus, aber um so langsamer, je stärker es mit Wasser verdünnt und je niedriger dessen Temperatur ist. In ähnlicher Weise erhält sich auch der HO_2-Dampf. Hängt man bei gewöhnlicher Temperatur feuchtes Jodkaliumstärkepapier in verschlossenen Flaschen auf, deren Boden mit verdünntem Wasserstoffsuperoxid bedeckt ist, so wird sich jenes bläuen langsamer oder rascher, je nach dem Grade der Temperatur und der Concentration der Versuchsflüssigkeit. Wie empfindlich das besagte Reagenspapier gegen den HO_2-Dampf sei, mag daraus abgenommen werden, dass ein Streifen desselben augenblicklich sich bläuet, wenn eingeführt in einen halblitergrossen Kolben, in welchem sich nur ein einziger Tropfen Wassers befindet, ein halbes Prozent HO_2 enthaltend und der bis auf 100^0 erhitzt worden.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass die Guajactinktur vom Wasserstoffsuperoxid für sich allein nicht, wohl aber bei Anwesenheit von Blutkörperchen gebläuet werde. Auf diesem Verhalten beruhet nun ein anderes Reagens auf den HO_2-Dampf, welches an Empfindlichkeit dem Jodkaliumstärkepapier wo nicht ganz gleich doch sehr nahe kommt. Tränkt man erst Papierstreifen mit frisch bereiteter Guajactinktur und werden dieselben nach dem

Trocknen in wässrige Blutkörperchen getaucht, so wird die damit benetzte Stelle rasch sich bläuen beim Einführen in einen Kolben, in welchen man auch nur einen Tropfen des erwähnten verdünnten Wasserstoffsuperoxides hatte fallen lassen und den man gehörig erhitzt.

Auch kann man Papierstreifen entweder mit Indigotinktur oder Cyaninlösung merklich stark gefärbt zur Nachweisung des bei höheren Temperaturen gebildeten HO_2-Dampfes benützen. Wird das so gebläute Papier erst in eine verdünnte Eisenvitriollösung getaucht und dann in das HO_2-haltige und erhitzte Gefäss eingeführt, so entfärbt es sich unter diesen Umständen ziemlich rasch.

Da das Wasser leichter als das Wasserstoffsuperoxid verdampft, so stand zu erwarten, dass mit verdünntem HO_2 getränkte Papierstreifen, in verschlossenen Flaschen über Vitriolöl aufgehangen, früher HO- als HO_2- frei sein würden, was in der That auch der Fall ist. Nachdem solche Streifen einige Tage unter diesen Umständen sich befunden hatten und klapperdürr geworden waren, reagirten sie doch noch immer stark auf HO_2, wie diess übrigens schon weiter oben angegeben worden, aus welcher Thatsache wohl geschlossen werden dürfte, dass das Wasserstoffsuperoxid auch im völlig wasserfreien Zustand längere Zeit unzersetzt am Papier haften könne und beide Substanzen einander stärker anziehen als Papier und Wasser. Ja man könnte geneigt sein zu vermuthen, dass die Cellulose das in hygroscopischer Weise an ihr haftende Wasserstoffsuperoxid bis auf einen gewissen Grad vor Zersetzung schütze.

Schliesslich noch einige Angaben über die Bildung des Wasserstoffsuperoxides aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff bei einer höheren als der gewöhnlichen Temperatur. Schon die Thatsache, dass wasserhaltiges HO_2 bis 100° erhitzt werden kann, ohne sich sofort gänzlich zu zersetzen, lässt es als möglich erscheinen, dass dasselbe unter geeig-

neten Umständen auch bei dieser Temperatur sich bilde, welcher Vermuthung aber auch noch die Thatsache Raum giebt, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers, welche bei etwa 140° angefacht wird, merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid sich erzeugen. Auch haben meine früheren Versuche gezeigt, dass beim Eintragen des Bariumsuperoxides in siedendes schwefel-, salpeter- oder salzsäurehaltiges Wasser zwar Sauerstoffgas entwickelt wird, aber in der rückständigen Flüssigkeit sich merkliche Mengen von HO_2 nachweisen lassen.

Bekanntlich enthält Wasser von gewöhnlicher Temperatur, nur wenige Minuten lang mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft und amalgamirten Zinkspähnen zusammengeschüttelt, schon nachweisbare Mengen von HO_2, und meine neuen Versuche haben gezeigt, dass bei Anwendung siedend heissen Wassers diese Flüssigkeit unter den erwähnten Umständen ebenfalls HO_2-haltig werde, wie daraus erhellt, dass dieselbe nach kurzem Schütteln und nach erfolgter Abkühlung den Jodkaliumkleister unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung sofort bläuet.

In noch reichlicherem Maasse erzeugt sich HO_2 beim Schütteln siedend heissen SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam (arm an Pb) und Sauerstoffgas u. s. w., so dass man bald eine Flüssigkeit erhält, welche durch Chromsäurelösung allein schon deutlich gebläuet wird. Schüttelt man solches Wasser nur eine Minute lang (etwa 100 Gr.) mit ebensoviel Bleiamalgam von einem halben Procent Pb und atmosphärischer Luft zusammen, so wird das wieder erkaltete Wasser mit dem gleichen Volumen Aethers und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, dem Aether eine ziemlich tief lasurblaue Färbung ertheilen, welche Reaction schon auf merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides hinweist. Dass unter diesen Umständen entsprechend grosse Quantitäten Bleisulfates gebildet

werden, bedarf nach meinen früheren Mittheilungen kaum noch der ausdrücklichen Bemerkung.

Die angeführten Thatsachen stellten somit die Bildung des Wasserstoffsuperoxides bei dem Siedpunkte des Wassers ausser Zweifel und geben, wie ich glaube, auch der Vermuthung Raum, dass HO_2 in vielen andern als den erwähnten Fällen sich bilden werde, wo nach den bisherigen Vorstellungen über die Zersetzbarkeit dieses Superoxides dessen Erzeugung eine chemische Unmöglichkeit zu sein scheint.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass die langsame Oxidation von Materien, welche unter der Mitwirkung des Wassers durch den gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelliget wird, bei höherer Temperatur rascher als bei niedrigerer erfolgt, wie uns hievon die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft ein sehr augenfälliges Beispiel liefert und meine eigenen Versuche haben des Weiteren dargethan, dass bei solchen Oxidationen in der Regel auch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt, dessen Menge der Raschheit der stattfindenden Oxidation entspricht. Da Letztere nach meiner Betrachtungsweise auf der chemischen Polarisation des anwesenden neutralen Sauerstoffes beruhet und dieselbe wesentlich bedingt ist durch die grosse Neigung des vorhandenen Wassers, mit ⊕ zu Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden, so bin ich geneigt, auch der Wärme einen begünstigenden Einfluss auf das Auseinandergehen des neutralen Sauerstoffes in seine beiden einander entgegengesetzt thätigen Modifikationen beizumessen, wenn ich auch nicht anzugeben vermag, worauf dieser Einfluss sowohl als auch die Gegensätzlichkeit besagter Sauerstoffzustände beruhet. Ich muss es desshalb für wahrscheinlich halten, dass bei der Berührung einer oxidirbaren Materie (z. B. des Zinkes mit HO u. O) selbst bei Temperaturen, welche noch weit über den Sied-

punkt des Wassers hinaus gehen, wobei aber die Oxidation nur auf Kosten des vorhandenen freien Sauerstoffes bewerkstelliget wird, immer noch die Bildung von Wasserstoffsuperoxid stattfinde, obwohl Letzteres unter derartigen Umständen wo nicht völlig doch dem grössten Theile nach sofort wieder in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen müsste, wesshalb es auch schwierig sein dürfte, selbst mit Hilfe der empfindlichsten Reagentien die etwa noch übrig gebliebenen Spuren des Superoxides zu entdecken.

Die voranstehenden Mittheilungen dürften, wie ich glaube, die Ueberzeugung geben, dass die Oxidationsvorgänge immer noch nicht so vollständig als wünschenswerth gekannt und verstanden seien und auf diesem für die Chemie so wichtigen Erscheinungsgebiete dem Forscher noch eine reiche Erndte von Entdeckungen in Aussicht stehe. Und bei der grossen Bedeutung, welche die Beziehungen des Sauerstoffes zu den übrigen Materien einfacher und zusammengesetzter Art haben, versteht es sich von selbst, dass von einer genügenden Theorie der Oxidation keine Rede sein kann, so lange uns noch fundamentale darauf bezügliche Thatsachen unbekannt sind, wesshalb im Interesse der Wissenschaft recht sehr zu wünschen ist, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr, als bisher geschehen, diesem so wichtigen Gegenstande sich zuwenden möchte.

IV.

Ueber die Einwirkung des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums auf das Chlorwasser, die wässrigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsuperoxid und den ozonisirten Sauerstoff.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist die Angabe enthalten, dass die alkoholische Photocyaninlösung, mit nicht mehr als der nöthigen Menge Chlorwassers entfärbt, wie durch das Sonnenlicht, so auch durch den Platinmohr sofort wieder gebläuet werde. Da diese Wiederfärbung auf einer Abtrennung des Chlores vom Photocyanin beruhet, so könnte sie möglicher Weise dadurch bewirkt werden, dass das fein zertheilte Platin mit dem Chlor sich verbände, wie diess das Thallium, Zink, Zinnchlorür und andere chlorgierigen Materien thun, welche meinen frühern Angaben zufolge die durch Chlorwasser gebleichte Photocyaninlösung wieder zu bläuen vermögen. Es könnte die besagte Bläuung aber auch davon herrühren, dass das Platin ähnlich dem Lichte wirkt, d. h. das mit dem Photocyanin vergesellschaftete Chlor bestimmte, mit dem vorhandenen Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen.

Da bekanntlich das wässrige Chlor nur äusserst langsam mit dem Platin sich verbindet, der Platinmohr aber augenblicklich die durch Chlorwasser entfärbte Photocyaninlösung zu bläuen vermag, falls darin kein überschüssiges Chlor vorhanden ist, so musste ich vermuthen, dass das Platin diese rasche Bläuung auf die letztere Weise, d. h. durch die Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff bewerkstellige und wie die nachste-

henden Angaben zeigen werden, hat sich auch diese Vermuthung als vollkommen begründet erwiesen. Beim Einführen von Platinmohr in starkes Chlorwasser entwickeln sich sofort aus dieser Flüssigkeit zahlreiche Luftbläschen, welche in geeigneter Weise aufgefangen, als gewöhnliches Sauerstoffgas sich erweisen, wobei es sich von selbst versteht, dass diese Gasentbindung um so lebhafter ausfällt, je reicher das Wasser an Chlor und je grösser die Menge des damit in Berührung gesetzten Platinmohres ist. Bei einem mit achtzig Gr. Chlorwassers und fünf Gr. Platinmohres angestellten Versuch erhielt ich im Laufe von zwölf Stunden 15 Cubikcentimeter Sauerstoffgases, welcher Angabe ich noch beifügen will, dass auch der frisch bereitete Platinschwamm eine noch merkliche Entbindung dieses Gases aus dem Chlorwasser bewirkt, obwohl eine viel schwächere als diejenige ist, welche unter sonst gleichen Umständen der Platinmohr verursacht.

Bei weitem kräftiger als das Platin wirkt das schwammförmige Ruthenium umsetzend auf das Chlorwasser ein, wie aus folgenden Angaben zu ersehen ist. Führte ich in ein mit stärkstem Chlorwasser gefülltes und in der gleichen Flüssigkeit umgestürztes Probegläschen einige kleine Stückchen sehr porösen Rutheniumschwammes ein, welche zusammen nur 0,15 Gr. wogen, so erfolgte um dieselben augenblicklich eine so lebhafte Gasentwickelung, dass die Schwammstückchen dadurch in die Höhe gehoben wurden und schon nach zehn Minuten volle fünf Cubikcentimeter Sauerstoffgases entwickelt waren, wobei kaum zu bemerken nöthig sein dürfte, dass diese Gasentwicklung anfänglich am lebhaftesten sich zeigte und mit der Abnahme des in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen freien Chlores schwächer wurde.

Unter häufiger Erneuerung des Chlorwassers liess ich die gleichen Schwammstückchen vierzehn Tage hindurch auf

diese Flüssigkeit einwirken, ohne eine Abnahme der Lebhaftigkeit der Sauerstoffentwickelung bemerken zu können, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die Wirksamkeit des Rutheniums gegenüber dem Chlorwasser nicht vermindert werde, wie lange man auch beide Substanzen miteinander in Berührung sein liesse. Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass das mit dem Rutheniumschwamm in Berührung stehende Chlorwasser um so saurer wird, je länger die Einwirkung des Metalles auf die genannte Flüssigkeit andauert und ebenso versteht sich von selbst, dass die unter diesen Umständen gebildete Säure nichts anderes als Salzsäure ist, in welcher kaum eine Spur von Ruthenium enthalten sein dürfte. Aus letzterem Umstande darf daher geschlossen werden, dass das genannte Metall während seiner Einwirkung auf das Chlorwasser unverändert bleibe und die unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums bewerkstelligte Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff eine rein katalytische sei. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass diese umsetzende Wirksamkeit des Metalles in völliger Dunkelheit ebenso kräftig als im zerstreuten Lichte sich erweist, wie ich diess daraus schliessen konnte, dass in einem vollkommen dunklen Keller der Rutheniumschwamm aus dem Chlorwasser dieselbe Menge Sauerstoffgases entband, welche unter sonst gleichen Umständen das Metall in zerstreutem Lichte entwickelte. Diese Thatsache zeigt somit, dass das Ruthenium völlig unabhängig vom Lichte die Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag, d. h. wie das Licht selbst wirkt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass die Wirksamkeit des Metalles diejenige des Lichtes bei weitem übertrifft, wesshalb man in dieser Hinsicht das Ruthenium wirklich verdichtetes Licht nennen könnte, wie diess mein Freund Wöhler gethan, als ich ihm den beschriebenen Versuch machte. Aus

sachen vor, von denen ich glauben möchte, dass sie den Schlüssel zur Lösung des Räthsels enthalten. Bevor ich jedoch diese Thatsachen näher bezeichne, dürfte es angemessen sein, noch einige zweckdienliche Bemerkungen zu machen.

Dass der Sauerstoff sowohl in seinem freien als chemisch gebundenen Zustand in mehreren allotropen Modificationen zu bestehen vermöge und die Letztern durch verschiedenartige Mittel ineinander sich überführen lassen, halte ich für eine Thatsache, welche die Ergebnisse meiner vieljährigen über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen ausser Zweifel gestellt haben, wie auch daran nicht gezweifelt werden kann, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffes zu andern Materien durch die allotropen Zustände bestimmt wird, in welchem er sich befindet. Werde der gewöhnliche Sauerstoff elektrisirt oder im feuchten Zustande der Einwirkung des Phosphors u. s. w. ausgesetzt, so erlangt er unter diesen Umständen Eigenschaften, die ihm vorher nicht zugekommen und vermag derselbe nun namentlich Oxidationswirkungen hervorzubringen, welche der gleiche Körper in seinem gewöhnlichen Zustande für sich allein nicht verursachen kann. Worauf diese merkwürdige Zustandsveränderung beruhe, darüber wage ich noch immer nicht irgendwelche Vermuthung auszusprechen; Thatsache ist aber, dass der durch irgend ein Mittel zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff unter sehr verschiedenartigen Umständen wieder in seinen gewöhnlichen Zustand der Unthätigkeit zurückgeführt werden kann. Zu den Mitteln, welche den aktivirten Sauerstoff seiner chemischen Wirksamkeit berauben oder desozonisiren gehört in erster Linie die Wärme, wie daraus erhellt, dass der auf irgend eine Weise ozonisirte Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 150° mit seinem eigenthümlichen Geruch auch sein oxidirendes Vermögen einbüsst. Ausser der Wärme gibt es aber

auch eine ziemlich grosse Anzahl gewichtiger Agentien der verschiedensten Art, welche den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in den Zustand der chemischen Unthätigkeit und Geruchlosigkeit zurückzuführen vermögen, ohne dass sie dadurch irgendwie stofflich verändert würden und zu dieser Klasse von Körpern gehören namentlich das Ruthenium, Rhodium, Platin und Iridium. Wird in eine halblitergrosse Flasche, welche so reich an ozonisirtem Sauerstoff ist, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich schwarzblau sich färbt, ein halbes Gramm Platinmohres eingeführt, so braucht man das Metallpulver nur wenige Sekunden lang mit dem luftigen Inhalt des Gefässes zu schütteln, um denselben seiner Fähigkeit zu berauben, das erwähnte Reagenspapier zu bläuen, welches nun vollkommen weiss bleibt, wie lange man es auch in der Flasche verweilen lässt und kaum brauche ich zu bemerken, dass unter den erwähnten Umständen auch der so charakteristische Ozongeruch verschwindet. Um durch das Platin das Ozon zu zerstören, ist aber nicht einmal das Schütteln nöthig; denn nachdem die ozonhaltige Luft der Flasche ruhig nur wenige Minuten mit dem Metallpulver in Berührung gestanden, vermag sie ebenfalls nicht mehr das Reagenspapier zu bläuen und ist dieselbe geruchlos geworden. Der gleiche Versuch lässt sich auch so anstellen, dass man ozonhaltige Luft durch eine etwas enge Röhre über Platinmohr leitet, unter welchen Umständen der ozonisirte Sauerstoff ebenso verschwindet, als ob er durch eine enge und gehörig erhitzte aber leere Röhre gegangen wäre.

Da nach meinen früheren Versuchen das Platin vom ozonisirten Sauerstoff nicht im geringsten oxidirt wird, wie lange und unter welchen Umständen man auch beide Materien miteinander in Berührung stehen lassen mag, so kann das Verschwinden des Ozons in den oben erwähnten

punkt des Wassers hinaus gehen, wobei aber die Oxidation nur auf Kosten des vorhandenen freien Sauerstoffes bewerkstelliget wird, immer noch die Bildung von Wasserstoffsuperoxid stattfinde, obwohl Letzteres unter derartigen Umständen wo nicht völlig doch dem grössten Theile nach sofort wieder in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen müsste, wesshalb es auch schwierig sein dürfte, selbst mit Hilfe der empfindlichsten Reagentien die etwa noch übrig gebliebenen Spuren des Superoxides zu entdecken.

Die voranstehenden Mittheilungen dürften, wie ich glaube, die Ueberzeugung geben, dass die Oxidationsvorgänge immer noch nicht so vollständig als wünschenswerth gekannt und verstanden seien und auf diesem für die Chemie so wichtigen Erscheinungsgebiete dem Forscher noch eine reiche Erndte von Entdeckungen in Aussicht stehe. Und bei der grossen Bedeutung, welche die Beziehungen des Sauerstoffes zu den übrigen Materien einfacher und zusammengesetzter Art haben, versteht es sich von selbst, dass von einer genügenden Theorie der Oxidation keine Rede sein kann, so lange uns noch fundamentale darauf bezügliche Thatsachen unbekannt sind, wesshalb im Interesse der Wissenschaft recht sehr zu wünschen ist, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr, als bisher geschehen, diesem so wichtigen Gegenstande sich zuwenden möchte.

IV.

Ueber die Einwirkung des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums auf das Chlorwasser, die wässrigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsuperoxid und den ozonisirten Sauerstoff.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist die Angabe enthalten, dass die alkoholische Photocyaninlösung, mit nicht mehr als der nöthigen Menge Chlorwassers entfärbt, wie durch das Sonnenlicht, so auch durch den Platinmohr sofort wieder gebläuet werde. Da diese Wiederfärbung auf einer Abtrennung des Chlores vom Photocyanin beruhet, so könnte sie möglicher Weise dadurch bewirkt werden, dass das fein zertheilte Platin mit dem Chlor sich verbände, wie diess das Thallium, Zink, Zinnchlorür und andere chlorgierigen Materien thun, welche meinen frühern Angaben zufolge die durch Chlorwasser gebleichte Photocyaninlösung wieder zu bläuen vermögen. Es könnte die besagte Bläuung aber auch davon herrühren, dass das Platin ähnlich dem Lichte wirkt, d. h. das mit dem Photocyanin vergesellschaftete Chlor bestimmte, mit dem vorhandenen Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen.

Da bekanntlich das wässrige Chlor nur äusserst langsam mit dem Platin sich verbindet, der Platinmohr aber augenblicklich die durch Chlorwasser entfärbte Photocyaninlösung zu bläuen vermag, falls darin kein überschüssiges Chlor vorhanden ist, so musste ich vermuthen, dass das Platin diese rasche Bläuung auf die letztere Weise, d. h. durch die Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff bewerkstellige und wie die nachste-

den voranstehenden Angaben lässt sich leicht abnehmen, dass mit Hilfe des genannten Metalles aus Chlor und Wasser auch grössere Mengen von Sauerstoffgas sich gewinnen liessen und zu diesem Behufe nichts anderes nöthig wäre, als auf eine gehörig grosse Menge des von Wasser umgebenen Rutheniumschwammes Chlor zu leiten, unter welchen Umständen dieser Körper mit Wasser sofort in Salzsäure und Sauerstoffgas sich umsetzen würde, an welche Darstellungsweise aus nahe liegenden Gründen sich freilich nicht denken lässt. Glücklicher Weise reichen aber nach obigen Angaben schon kleine Mengen Rutheniumschwammes hin, um dessen in theoretischer Hinsicht so merkwürdige Einwirkung auf das Chlorwasser in Vorlesungen augenfälligst zeigen zu können.

Was das Verhalten des Rhodiums zum Chlorwasser betrifft, so entbindet das Metall aus dieser Flüssigkeit ebenfalls Sauerstoffgas und zwar mit ungleich grösserer Lebhaftigkeit, als diess das Platin thut, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen das Rhodium ungleich mehr O entbindet als jenes Metall. Und da das bei meinen Versuchen angewendete Rhodium ein gröbliches Pulver darstellte, während das Platin als Mohr gebraucht wurde, so darf wohl angenommen werden, dass das erstere Metall noch um Vieles wirksamer sich erwiesen hätte, wenn es ebenso fein zertheilt als das Platin gewesen wäre.

Auch das pulverförmige Iridium scheint das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umzusetzen, wie ich aus den Gasbläschen zu schliessen geneigt bin, welche sich an dem vom chlorhaltigen Wasser umgebenen Metall entwickeln. Da mir aber nur eine sehr kleine Menge von Iridium zu Gebot stand und die dadurch verursachte Gasentbindung eine äusserst schwache war, so habe ich nicht genug Gas erhalten, um über die Natur desselben entscheidende Versuche anstellen zu können, während die Menge des unter-

diese Flüssigkeit einwirken, ohne eine Abnahme der Lebhaftigkeit der Sauerstoffentwickelung bemerken zu können, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die Wirksamkeit des Rutheniums gegenüber dem Chlorwasser nicht vermindert werde, wie lange man auch beide Substanzen miteinander in Berührung sein liesse. Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass das mit dem Rutheniumschwamm in Berührung stehende Chlorwasser um so saurer wird, je länger die Einwirkung des Metalles auf die genannte Flüssigkeit andauert und ebenso versteht sich von selbst, dass die unter diesen Umständen gebildete Säure nichts anderes als Salzsäure ist, in welcher kaum eine Spur von Ruthenium enthalten sein dürfte. Aus letzterem Umstande darf daher geschlossen werden, dass das genannte Metall während seiner Einwirkung auf das Chlorwasser unverändert bleibe und die unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums bewerkstelligte Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff eine rein katalytische sei. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass diese umsetzende Wirksamkeit des Metalles in völliger Dunkelheit ebenso kräftig als im zerstreuten Lichte sich erweist, wie ich diess daraus schliessen konnte, dass in einem vollkommen dunklen Keller der Rutheniumschwamm aus dem Chlorwasser dieselbe Menge Sauerstoffgases entband, welche unter sonst gleichen Umständen das Metall in zerstreutem Lichte entwickelte. Diese Thatsache zeigt somit, dass das Ruthenium völlig unabhängig vom Lichte die Umsetzung des Chlores und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag, d. h. wie das Licht selbst wirkt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass die Wirksamkeit des Metalles diejenige des Lichtes bei weitem übertrifft, wesshalb man in dieser Hinsicht das Ruthenium wirklich verdichtetes Licht nennen könnte, wie diess mein Freund Wöhler gethan, als ich ihm den beschriebenen Versuch machte. Aus

den voranstehenden Angaben lässt sich leicht abnehmen, dass mit Hilfe des genannten Metalles aus Chlor und Wasser auch grössere Mengen von Sauerstoffgas sich gewinnen liessen und zu diesem Behufe nichts anderes nöthig wäre, als auf eine gehörig grosse Menge des von Wasser umgebenen Rutheniumschwammes Chlor zu leiten, unter welchen Umständen dieser Körper mit Wasser sofort in Salzsäure und Sauerstoffgas sich umsetzen würde, an welche Darstellungsweise aus nahe liegenden Gründen sich freilich nicht denken lässt. Glücklicher Weise reichen aber nach obigen Angaben schon kleine Mengen Rutheniumschwammes hin, um dessen in theoretischer Hinsicht so merkwürdige Einwirkung auf das Chlorwasser in Vorlesungen augenfälligst zeigen zu können.

Was das Verhalten des Rhodiums zum Chlorwasser betrifft, so entbindet das Metall aus dieser Flüssigkeit ebenfalls Sauerstoffgas und zwar mit ungleich grösserer Lebhaftigkeit, als diess das Platin thut, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen das Rhodium ungleich mehr O entbindet als jenes Metall. Und da das bei meinen Versuchen angewendete Rhodium ein gröbliches Pulver darstellte, während das Platin als Mohr gebraucht wurde, so darf wohl angenommen werden, dass das erstere Metall noch um Vieles wirksamer sich erwiesen hätte, wenn es ebenso fein zertheilt als das Platin gewesen wäre.

Auch das pulverförmige Iridium scheint das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umzusetzen, wie ich aus den Gasbläschen zu schliessen geneigt bin, welche sich an dem vom chlorhaltigen Wasser umgebenen Metall entwickeln. Da mir aber nur eine sehr kleine Menge von Iridium zu Gebot stand und die dadurch verursachte Gasentbindung eine äusserst schwache war, so habe ich nicht genug Gas erhalten, um über die Natur desselben entscheidende Versuche anstellen zu können, während die Menge des unter

dem Berührungseinflusse des Rutheniums, Rhodiums und Platins aus dem Chlorwasser entbundenen Gases mehr als hinreichte, um darin glühende Holzspähne zu entflammen u. s. w., so dass kein Zweifel darüber walten konnte, dass das erhaltene Gas Sauerstoff gewesen sei.

Es soll bei diesem Anlass nicht unerwähnt bleiben, dass ich den bei meinen Versuchen angewendeten Platinmohr der Güte des Herrn Deville, das Rhodium und Iridium derjenigen meines Freundes Wöhler verdanke und der Rutheniumschwamm mir von dem für die Wissenschaft zu früh verstorbenen Entdecker dieses Metalles Herrn Claus eigenhändig zugestellt wurde. Bei der Gleichheit der Wirkung, welche das Licht und die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser hervorbringen, liess sich vermuthen, dass diese Agentien auch in gleicher Weise zum wässerigen Brom und Jod sich verhalten würden. Bekanntlich wirkt selbst das kräftigste Sonnenlicht nur sehr langsam umsetzend auf das Brom- und Jodwasser ein wie schon daraus zu ersehen ist, dass diese Flüssigkeiten in verschlossenen Gefässen wochenlang der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt werden können, ohne dass dadurch ihre Färbung merklich verändert oder sichtlich Sauerstoffgas entwickelt würde, während das stärkste Chlorwasser unter den gleichen Umständen so rasch in Salzsäure und Sauerstoffgas umgesetzt wird, dass Letzteres in sehr merklicher Weise sich entbindet. Meine Versuche haben gezeigt, dass das Ruthenium, Rhodium, Platin und Iridium nur höchst langsam wenn überhaupt auf das Brom- und Jodwasser einwirken, woraus erhellt, dass auch in dieser negativen Beziehung die besagten Metalle ähnlich dem Lichte sich verhalten.

Schon lange ist bekannt, dass unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes aus den wässrigen Lösungen der unterchlorichtsauren Salze merkliche Mengen Sauerstoffgases entbunden werden, was selbstverständlich auf

einer unter diesen Umständen ziemlich rasch erfolgenden Umsetzung dieser Salze in Chlormetalle, Chlorate und Sauerstoffgas beruhet. Diese chemische Lichtwirkung liess mich vermuthen, dass auch die erwähnten Metalle eine solche Umsetzung zu bewerkstelligen vermöchten und die Ergebnisse meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. Schwammförmiges Ruthenium in eine etwas conzentrirte Lösung irgend eines alkalischen unterchlorichtsauren Salzes z. B. des Kalkhypochlorites eingeführt, verursacht auch in vollkommenster Dunkelheit eine sehr lebhafte Gasentwickelung, welche vom gewöhnlichen Sauerstoffe herrührt, wie ich mich hievon durch zahlreiche Versuche überzeugt habe.

Aehnlich dem Ruthenium, aber mit geringerer Lebhaftigkeit wirken das Rhodium, der Platinmohr und das Iridium auf die gelösten Hypochlorite ein und so weit meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche gehen, glaube ich daraus schliessen zu dürfen, dass die genannten Metalle in dem gleichen Grade die unterchlorichtsauren Salze zerlegen, in welchem sie das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umsetzen. Jedenfalls zeichnet sich in dieser Beziehung das Ruthenium durch die grösste Wirksamkeit aus, während das Iridium am schwächsten wirkt.

Wie räthselhaft dermalen nun auch noch der umsetzende Einfluss erscheinen muss, welchen die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser und die gelösten Hypochlorite ausüben, so erinnert uns diese Thatsache doch unwillkürlich an eine andere Zersetzungswirkung, welche die gleichen metallischen Körper auf das Wasserstoffsuperoxid hervorbringen und kann man kaum umhin zu vermuthen, dass zwischen allen diesen zersetzenden Wirksamkeiten, worauf dieselben auch immer beruhen mögen, doch irgend ein Zusammenhang bestehe, d. h. dass alle die erwähnten Um- und Zersetzungen eine gemeinschaftliche Ursache haben.

Eine weitere erwähnenswerthe Aehnlichkeit der Wirksamkeit der genannten Metalle besteht auch darin, dass sie den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit dem Wasserstoff chemisch sich zu verbinden unter Umständen, unter welchen diese Elemente für sich allein vollkommen gleichgiltig zu einander sich verhalten, wie auch wohl bekannt ist, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Rutheniums[1]) u. s. w. der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe noch anderer Oxidationswirkungen verursacht, welche er für sich allein nicht hervorzubringen vermöchte. Aus allen diesen Thatsachen erhellt, dass die besagten Metalle in ganz eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff stehen und unter ihrem Einflusse gewisse Sauerstoffverbindungen entweder gebildet oder zersetzt werden So unerklärlich nun auch bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft alle diese Thatsachen und namentlich die Zersetzungswirkungen für uns sein müssen, welche die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser, die Hypochloritlösungen und das Wasserstoffsuperoxid hervorbringen, so will ich doch jetzt schon wagen, eine Vermuthung über die nächste Ursache dieser so räthselhaften Erscheinungen zu äussern, was ich sicherlich zu thun unterlassen würde, lägen mir nicht einige That-

---

1) Ich benütze diese Gelegenheit zu der Bemerkung, dass ich vor einigen Jahren in Gegenwart des Herrn Claus eine Reihe von Versuchen mit dem von diesem Chemiker dargestellten Ruthenium anstellte, aus welchen hervorgieng, dass dasselbe in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften besitzt, welche das Platin hinsichtlich seines Verhaltens zum Sauerstoff so merkwürdig machen: es katalysirt mit grosser Lebhaftigkeit das Wasserstoffsuperoxid, bestimmt den gewöhnlichen Sauerstoff mit dem in Weingeist gelösten Guajak die gleiche blaue Verbindung zu bilden, welche der ozonisirte Sauerstoff für sich allein hervorzubringen vermag u. s. w., so dass in diesen Beziehungen das Ruthenium als eines der wirksamsten Platinmetalle betrachtet werden darf.

sachen vor, von denen ich glauben möchte, dass sie den Schlüssel zur Lösung des Räthsels enthalten. Bevor ich jedoch diese Thatsachen näher bezeichne, dürfte es angemessen sein, noch einige zweckdienliche Bemerkungen zu machen.

Dass der Sauerstoff sowohl in seinem freien als chemisch gebundenen Zustand in mehreren allotropen Modificationen zu bestehen vermöge und die Letztern durch verschiedenartige Mittel ineinander sich überführen lassen, halte ich für eine Thatsache, welche die Ergebnisse meiner vieljährigen über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen ausser Zweifel gestellt haben, wie auch daran nicht gezweifelt werden kann, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffes zu andern Materien durch die allotropen Zustände bestimmt wird, in welchem er sich befindet. Werde der gewöhnliche Sauerstoff elektrisirt oder im feuchten Zustande der Einwirkung des Phosphors u. s. w. ausgesetzt, so erlangt er unter diesen Umständen Eigenschaften, die ihm vorher nicht zugekommen und vermag derselbe nun namentlich Oxidationswirkungen hervorzubringen, welche der gleiche Körper in seinem gewöhnlichen Zustande für sich allein nicht verursachen kann. Worauf diese merkwürdige Zustandsveränderung beruhe, darüber wage ich noch immer nicht irgendwelche Vermuthung auszusprechen; Thatsache ist aber, dass der durch irgend ein Mittel zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff unter sehr verschiedenartigen Umständen wieder in seinen gewöhnlichen Zustand der Unthätigkeit zurückgeführt werden kann. Zu den Mitteln, welche den aktivirten Sauerstoff seiner chemischen Wirksamkeit berauben oder desozonisiren gehört in erster Linie die Wärme, wie daraus erhellt, dass der auf irgend eine Weise ozonisirte Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 150° mit seinem eigenthümlichen Geruch auch sein oxidirendes Vermögen einbüsst. Ausser der Wärme gibt es aber

auch eine ziemlich grosse Anzahl gewichtiger Agentien der verschiedensten Art, welche den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in den Zustand der chemischen Unthätigkeit und Geruchlosigkeit zurückzuführen vermögen, ohne dass sie dadurch irgendwie stofflich verändert würden und zu dieser Klasse von Körpern gehören namentlich das Ruthenium, Rhodium, Platin und Iridium. Wird in eine halblitergrosse Flasche, welche so reich an ozonisirtem Sauerstoff ist, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich schwarzblau sich färbt, ein halbes Gramm Platinmohres eingeführt, so braucht man das Metallpulver nur wenige Sekunden lang mit dem luftigen Inhalt des Gefässes zu schütteln, um denselben seiner Fähigkeit zu berauben, das erwähnte Reagenspapier zu bläuen, welches nun vollkommen weiss bleibt, wie lange man es auch in der Flasche verweilen lässt und kaum brauche ich zu bemerken, dass unter den erwähnten Umständen auch der so charakteristische Ozongeruch verschwindet. Um durch das Platin das Ozon zu zerstören, ist aber nicht einmal das Schütteln nöthig; denn nachdem die ozonhaltige Luft der Flasche ruhig nur wenige Minuten mit dem Metallpulver in Berührung gestanden, vermag sie ebenfalls nicht mehr das Reagenspapier zu bläuen und ist dieselbe geruchlos geworden. Der gleiche Versuch lässt sich auch so anstellen, dass man ozonhaltige Luft durch eine etwas enge Röhre über Platinmohr leitet, unter welchen Umständen der ozonisirte Sauerstoff ebenso verschwindet, als ob er durch eine enge und gehörig erhitzte aber leere Röhre gegangen wäre.

Da nach meinen früheren Versuchen das Platin vom ozonisirten Sauerstoff nicht im geringsten oxidirt wird, wie lange und unter welchen Umständen man auch beide Materien miteinander in Berührung stehen lassen mag, so kann das Verschwinden des Ozons in den oben erwähnten

Versuchen nicht durch die Annahme erklärt werden, dass dasselbe mit dem Metalle sich verbunden habe, und bleibt, wie mir scheint, nur die andere Annahme übrig, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt werde. Aehnlich dem Platinmohr wirken auch das Ruthenium, Rhodium und Iridium zerstörend auf den ozonisirten Sauerstoff ein und da aller Grund zu der Annahme vorhanden ist, dass diese drei Metalle ebensowenig als das Platin hierbei oxidirt werden, so darf man wohl auch ihnen das Vermögen beimessen, den ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff umzuwandeln, auf welche Weise diess auch geschehen möge.

Diese desozonisirende Wirksamkeit des Platins, Rutheniums u. s. w. muss auffallend genug erscheinen, wenn man damit die Thatsache zusammenhält, dass unter dem Berührungseinflusse der gleichen Metalle der gewöhnliche Sauerstoff befähiget wird, eine Reihe von Oxidationen zu bewerkstelligen, denen gleich, welche das Ozon für sich allein zu Stande bringt. Ich vermag zwar diesen scheinbaren Widerspruch nicht zu lösen, da aber auch andere Agentien scheinbar einander entgegengesetzte Wirksamkeiten gegenüber dem Sauerstoff zeigen, wie z. B. das Licht, die Wärme und die Electricität, welche dieses Element wie zur chemischen Verbindung mit andern Substanzen anregen, so auch zum Gegentheil d. h. zur Abtrennung von einer mit ihm chemisch verbundenen Materie bestimmen können, so brauchen wir uns nicht so sehr darüber zu verwundern, wenn auch die erwähnten Metalle scheinbar einander entgegengesetzte Wirkungen auf den Sauerstoff hervorbringen.

Die Thatsache, dass die Hypochlorite gleich dem Ozon äusserst kräftig oxidirende Agentien sind, berechtiget nach meinem Dafürhalten zu der Annahme, dass diese Salze ozonisirten Sauerstoff enthalten oder Ozonide seien, wie ich auch den gleichen Schluss aus der weiteren Thatsache ziehe,

dass nach meinen Versuchen die Hypochlorite und Wasserstoffsuperoxid in Chlormetalle, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen wie das freie Ozon und HO_2 in Wasser und ebenfalls gewöhnlichen Sauerstoff.

Wenn nun obigen Angaben gemäss das Platin, Ruthenium u. s. w. den freien ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff überführen, so können diese Metalle wohl das Vermögen besitzen, eine solche Zustandsveränderung auch noch im gebundenen Ozon zu bewerkstelligen und leicht sieht man ein, dass in diesem Falle das umgewandelte Element nicht mehr in seiner bisherigen Verbindung verharren könnte, sondern als gewöhnlicher Sauerstoff gasförmig ausgeschieden werden müsste.

Auch darüber kann kein Zweifel walten, dass die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxid enthaltenen Sauerstoffes in einem ungewöhnlichen d. h. thätigen Zustande sich befindet. Wird nun dieser an Wasser gebundene thätige Sauerstoff auf irgend eine Weise in gewöhnlichen übergeführt, so sind dadurch auch die Beziehungen dieses Körpers zum Wasser geändert und kann derselbe nun nicht mehr fortfahren, mit dem gleichen Wasser dasjenige zu bilden, was wir Wasserstoffsuperoxid nennen und muss sich daher gasförmig ausscheiden. Wie die Wärme vermögen nun auch die genannten Metalle diese Zustandsveränderung des mit dem Wasser vergesellschafteten thätigen Sauerstoffes zu bewerkstelligen, wesshalb sie gleich der Wärme die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides verursachen, ohne hiebei irgendwie stofflich verändert zu werden.

Was nun endlich die Umsetzung des Chlorwassers in Salzsäure und gewöhnliches Sauerstoffgas betrifft, welche durch das Ruthenium u. s. w. bewerkstelliget wird, so muss die Davy'sche Hypothese annehmen, dass die genannten Metalle das von ihr für einfach gehaltene Chlor bestimmen, mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure

sich zu verbinden und der gleichzeitig entbundene Sauerstoff aus dem Wasser stamme. Betrachtet man dagegen mit Berthollet das Chlor als eine innige Verbindung der Muriumsäure mit Sauerstoff und wird ferner angenommen, dass dieser Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befindet. so erklärt sich die durch das Ruthenium u. s. w. bewirkte Umsetzung des Chlorwassers gerade so wie diejenige der Hypochlorite oder des Wasserstoffsuperoxides, nämlich durch die Annahme, dass unter dem Berührungseinfluss des genannten Metalles der ozonisirte Sauerstoff der oxidirten Muriumsäure in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt und diese Zustandsveränderung wesentlich noch begünstiget werde durch die grosse Neigung des vorhandenen Wassers, mit der Muriumssäure ein Hydrat (die Chlorwasserstoffsäure Davy's) zu bilden.

Welche dieser Ansichten für mich die wahrscheinliche sei, ist nicht nöthig zu sagen, da ich mich anderwärts schon zur Genüge darüber ausgesprochen habe; nur das sei schliesslich noch bemerkt, dass nach den Ergebnissen meiner neuern Untersuchungen sowohl der freie als gebundene ozonisirte Sauerstoff bei vollständiger Abwesenheit des Wassers ebenso wenig oxidirende Wirkungen auf irgend eine Materie hervorzubringen vermag, als das Chlor selbst, wie schon aus der einfachen Thatsache sich abnehmen lässt, dass vollkommen trockenes Ozon oder Chlor die gleichbeschaffenen Pflanzenfarbstoffe durchaus nicht zu bleichen vermag, über welchen Gegenstand in meiner Abhandlung „Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons" die nähern Angaben enthalten sind.

V.

Ueber die bei der langsamen Oxidation organischer Materien stattfindende Bildung des Wasserstoffsuperoxides.

Es gibt der chemischen Erscheinungen nicht Wenige, welche im Allgemeinen zwar schon längst, doch aber nicht so genau gekannt sind, als sie es sein könnten und im Interesse der Wissenschaft auch sein sollten, Letzteres schon desshalb, weil deren vollständigere Kenntniss möglicherweise eine allgemeine theoretische Bedeutung haben, d. h. unsere Einsicht in den Zusammenhang scheinbar von einander unabhängiger Thatsachen wesentlich erweitern könnte.

Seit ich mich mit Chemie beschäftige, sind es daher vorzugsweise Erscheinungen der bezeichneten Art gewesen, denen ich meine Aufmerksamkeit zuwendete und wie ich zu glauben geneigt bin, haben die darauf bezüglichen Untersuchungen zu Ergebnissen geführt, welche nicht ohne allen wissenschaftlichen Werth sind. Die meisten meiner dessfalsigen Arbeiten bezogen sich auf die Oxidation unorganischer und organischer Materien, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den freien Sauerstoff bewerkstelliget wird und wovon uns die langsame Verbrennung des Phosphors das merkwürdigste Beispiel liefert, wesshalb ich auch mit diesem Gegenstande meine Sauerstoffuntersuchungen begonnen.

Als Eines der in theoretischer Hinsicht wichtigern Ergebnisse, zu welcher die auf dem bezeichneten Gebiet angestellten Forschungen mich geführt haben, betrachte ich die Ermittelung der Thatsache, dass bei der langsamen Oxidation vieler Substanzen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter der Mitwirkung des Wassers bewerkstelliget, Wasserstoffsuperoxid erzeugt wird. Theoretische und that-

sächliche Gründe liessen mich vermuthen, dass es auch Fälle langsamer Oxidation gebe, wo die Anwesenheit des Wassers keine unerlässliche Bedingung sei und wie man aus den nachstehenden Angaben ersehen wird, scheint über die Richtigkeit dieser Vermuthung kein Zweifel walten zu können.

Aether. Aus meinen bisherigen Beobachtungen glaube ich schliessen zu dürfen, dass in völliger Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur der reine Aether und gewöhnliche Sauerstoff so gut als gleichgültig zu einander sich verhalten, während wohl bekannt ist, dass unter dem Einflusse des Lichtes beide Materien in noch merklicher, obwohl etwas langsamer Weise chemisch aufeinander einwirken. Dass der mit atmosphärischer Luft in Berührung stehende Aether allmälig sich verändere und sauer werde, ist schon von Gay-Lussac und Andern beobachtet worden, ohne dass jedoch der französische oder ein anderer Chemiker den Gegenstand näher untersucht hätte. Ich selbst fand schon vor Jahren, dass bei längerm Einwirken des atmosphärischen Sauerstoffes auf den Aether merkliche Mengen von HO_2 gebildet werden, welche auffallende Thatsache bis dahin unbekannt geblieben war, und die durch die weitere von mir gemachte Beobachtung, wenn auch nicht erklärt, doch begreiflicher wurde, dass nämlich der Aether HO_2 reichlich in sich aufzunehmen und damit zusammen zu bestehen vermöge, ohne auf das Superoxid merklich reducirend einzuwirken. Da mein durch längeres Zusammenstehen mit atmosphärischem Sauerstoff HO_2-haltig gewordener Aether möglicherweise noch kleine Mengen Wassers enthalten haben könnte, so wendete ich bei meinen neuesten Versuchen einen Aether an, von dem ich annehmen durfte, dass er wasserfrei und auch in anderweitiger Beziehung chemisch rein gewesen sei.

Hundert Gramme dieses Aethers wurden in einer mit reinem Sauerstoffgas gefüllten weissen und etwa zweilitergrossen Glasflasche der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt und nachdem die Flüssigkeit bei jeweiligem Schütteln etwa 14 Tage, welche sehr sonnenarm waren, unter diesen Umständen sich befunden hatten, liessen sich darin mittelst Jodkaliumstärkepapiers [1]) schon merkliche Spuren HO_2 nachweisen und kaum ist nöthig beizufügen, dass die Reaktionen des Aethers auf das Superoxid um so stärker ausfielen, je länger derselbe in Berührung mit dem Sauerstoffgas gestanden. Hatte dieses Gas fünf Monate hindurch (von Mitte Novembers bis zur Mitte Aprils, während welcher Zeit der Himmel häufiger bedeckt als klar war) auf den Aether eingewirkt, so färbte sich derselbe beim Zusammenschütteln mit einigen Tropfen SO_3-haltiger verdünnter Chromsäurelösung tief lasurblau, welche Reaktion die Anwesenheit schon merklicher Mengen von HO_2 beurkundete, insofern auf dieses Superoxid die Chromsäure keineswegs das empfindlichste Reagens ist, obwohl sie als eines der allersichersten und karakteristischsten bezeichnet werden darf. Dass der gleiche Aether auch die anderweitigen HO_2-Reaktionen in augenfälligster Weise hervorbrachte, z. B. das Jodkaliumstärkepapier rasch tiefbraun

---

1) Ich will hier die von mir schon früher gemachte Angabe in Erinnerung bringen, dass die HO_2-haltigkeit des Aethers am bequemsten mit Hülfe des Jodkaliumstärkepapiers sich ermitteln lässt und zwar so, dass man Letzteres mit der auf HO_2 zu prüfenden Flüssigkeit benetzt. Bleibt nach der Verdunstung des Aethers das Reagenspapier vollkommen weiss, so darf man denselben als HO_2-frei betrachten, enthält er aber auch nur Spuren des genannten Superoxides, so wird die benetzte Stelle des Papiers bald sichtlich bräunlich-gelb, dann mit Wasser befeuchtet deutlich violett und bei grösserm HO_2-gehalt des Aethers tief-braun gefärbt erscheinen, um beim Benetzen mit Wasser schwarzblau zu werden.

und beim nachherigen Benetzen mit Wasser schwarzblau färbte, bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung.

Bei kräftigem Sonnenschein und häufigem Schütteln des Aethers selbst mit blosser Luft lässt sich indessen ungleich rascher so viel HO_2 erzeugen, dass dasselbe nicht nur durch das empfindlichere Jodkaliumstärkepapier, sondern selbst durch die Chromsäure nachgewiesen werden kann. Wurden im Juni um die Mittagszeit bei klarstem Sonnenschein 100 Gramme reinsten Aethers mit dem Luftgehalt einer zweilitergrossen Flasche eine halbe Stunde lang ununterbrochen und lebhaft zusammengeschüttelt, so vermochte die Flüssigkeit das erwähnte Reagenspapier schon deutlichst zu bräunen und liess man unter häufigem Schütteln die kräftig besonnete Luft einen ganzen Tag lang auf den besagten Aether einwirken, so konnte das vorhandene Wasserstoffsuperoxid sogar durch SO_3-haltige Chromsäurelösung nachgewiesen werden. Der gleiche Aether, drei Tage hindurch der Einwirkung stark beleuchter Luft ausgesetzt, war schon so stark mit HO_2 beladen, dass er sich mit der oben genannten Säurelösung eben so tief lasurblau färbte, als es der Aether that, welcher, unter sonst gleichen Umständen, aber bei viel schwächerer Beleuchtung fünf Monate lang mit reinem Sauerstoffgas in Berührung gestanden hatte. Nicht unerwähnt darf hier bleiben, dass mit der Zunahme des Wasserstoffsuperoxides im Aether auch die Sauerheit dieser Flüssigkeit wachse, so dass der Aether, welcher durch die Chromsäure tief gebläuet wird, auch das Lakmuspapier stark röthet.

Da vor dem Beginne des erst beschriebenen Versuches der dabei verwendete Aether weder eine Spur von HO_2, noch irgend welche Säure enthielt, so musste das dabei zum Vorschein gekommene Superoxid, wie auch die saure Materie erst in Folge der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Aethyloxid entstanden sein, w

durch die Annahme erklärlich ist, dass der besagte Sauerstoff auf einen Theil des Aethers oxidirend eingewirkt habe. Da die aufeinander wirkenden Substanzen ursprünglich kein Wasser enthielten, so konnte HO_2 allein dadurch gebildet worden sein, dass der besonnete Sauerstoff mit Wasserstoff des Aethers sich verband, sei es, um unmittelbar HO_2 zu erzeugen, sei es, dass eine Wasserbildung derjenigen des Superoxides vorausgegangen. Ueber die chemische Natur der gleichzeitig mit HO_2 gebildeten sauren Materie habe ich keine weitern Untersuchungen angestellt, ich möchte jedoch vermuthen, dass sie ein Gemisch von Ameisen- und Essigsäure gewesen sei. Wie mir scheint, lässt sich die bei gewöhnlicher Temperatur durch beleuchteten Sauerstoff bewerkstelligte Oxidation des Aethers mit der langsamen Verbrennung der nämlichen Flüssigkeit vergleichen, welche bei etwa 140° auch ohne die Mitwirkung des Lichtes angefacht wird, und wobei nach meinen frühern Versuchen ebenfalls merkliche Mengen von HO_2 und Ameisensäure entstehen.

Amylalkohol. Zunächst sei bemerkt, dass dieser Alkohol mit dem Aether folgende Eigenschaften gemein hat: er nimmt, mit wässrigem HO_2 zusammengeschüttelt, merkliche Mengen des Superoxides auf, ohne auf dasselbe reducirend einzuwirken; der HO_2-haltige Alkohol tritt umgekehrt HO_2 an damit geschütteltes Wasser ab und zwar so, dass er durch wiederholtes Waschen mit dieser Flüssigkeit beinahe vollständig von dem Superoxid befreit werden kann; der HO_2-haltige Alkohol wird durch SO_3-haltige Chromsäurelösung lasurblau gefärbt und endlich vermag der reine Alkohol das mittelst der erwähnten Säurelösung gebläuete HO_2-haltige Wasser beim Schütteln zu entfärben, um selbst lasurblau zu werden.

Ein halbes Pfund reinen Amylalkohols, nachdem er im zerstreueten Licht etwa zwei Jahre lang mit atmosphäri-

sachen vor, von denen ich glauben möchte, dass sie den Schlüssel zur Lösung des Räthsels enthalten. Bevor ich jedoch diese Thatsachen näher bezeichne, dürfte es angemessen sein, noch einige zweckdienliche Bemerkungen zu machen.

Dass der Sauerstoff sowohl in seinem freien als chemisch gebundenen Zustand in mehreren allotropen Modificationen zu bestehen vermöge und die Letztern durch verschiedenartige Mittel ineinander sich überführen lassen, halte ich für eine Thatsache, welche die Ergebnisse meiner vieljährigen über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen ausser Zweifel gestellt haben, wie auch daran nicht gezweifelt werden kann, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffes zu andern Materien durch die allotropen Zustände bestimmt wird, in welchem er sich befindet. Werde der gewöhnliche Sauerstoff elektrisirt oder im feuchten Zustande der Einwirkung des Phosphors u. s. w. ausgesetzt, so erlangt er unter diesen Umständen Eigenschaften, die ihm vorher nicht zugekommen und vermag derselbe nun namentlich Oxidationswirkungen hervorzubringen, welche der gleiche Körper in seinem gewöhnlichen Zustande für sich allein nicht verursachen kann. Worauf diese merkwürdige Zustandsveränderung beruhe, darüber wage ich noch immer nicht irgendwelche Vermuthung auszusprechen; Thatsache ist aber, dass der durch irgend ein Mittel zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff unter sehr verschiedenartigen Umständen wieder in seinen gewöhnlichen Zustand der Unthätigkeit zurückgeführt werden kann. Zu den Mitteln, welche den aktivirten Sauerstoff seiner chemischen Wirksamkeit berauben oder desozonisiren gehört in erster Linie die Wärme, wie daraus erhellt, dass der auf irgend eine Weise ozonisirte Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 150° mit seinem eigenthümlichen Geruch auch sein oxidirendes Vermögen einbüsst. Ausser der Wärme gibt es aber

säurelösung wie HO_2-haltiger Aether oder Amylalkohol lasurblau gefärbt wird. Bevor ich das Verhalten des in Rede stehenden Alkohols zum beleuchteten Sauerstoff angebe, dürfte es am Orte sein noch einige weitere von mir angewendete Mittel zu bezeichnen, durch welche namentlich in alkoholischen Flüssigkeiten, im Aether u. s. w. selbst winzigste Mengen von HO_2 rasch und sicher sich nachweisen lassen. Das eine und zwar das empfindlichste dieser Mittel ist der Bleiessig, bekanntlich mit HO_2 Bleisuperoxid erzeugend, welches, selbst wenn nur in geringer Menge vorhanden, schon für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, diess aber unter Mithülfe der Essigsäure auch thut, falls nur Spuren von PbO_2 sich vorfinden. Fügt man zu einem Gramm der auf HO_2 zu prüfenden Flüssigkeit erst einen oder zwei Tropfen Bleiessigs und dann einigen Jodkaliumkleister, so wird zugefügte Essigsäure das Gemisch noch stark bläuen, wenn auch nur winzige Mengen von HO_2 in der untersuchten Flüssigkeit enthalten waren. Ein anderes zwar etwas minder doch aber noch höchst empfindliches Reagens auf HO_2 ist die frisch bereitete Guajaktinctur (etwa 1% Harz enthaltend) unter Mitwirkung von Blutkörperchen, durch welche meinen frühern Mittheilungen gemäss die farblose HO_2-haltige Harzlösung gebläuet wird. Lässt man in ein Gemisch von etwa einem Gramm der auf HO_2 zu prüfenden alhoholischen Flüssigkeit und einem halben Gramm der erwähnten Guajaktinctur einige Tropfen durch Blutkörperchen stark gerötheten Wassers (wozu auch eine wässrige Lösung getrockneten Blutes dienen kann) fallen, so wird sich dasselbe bläuen, rascher oder langsamer und mehr oder weniger tief, je nach dem grössern oder kleinern HO_2-gehalt des untersuchten Alkohols u. s. w.

Hundert Gramme des reinsten Methylalkohols in einer lufthaltigen zweilitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln einige Stunden lang der Einwirkung einer kräftigen

Junisonne ausgesetzt, vermochten bei Anwendung der erwähnten Reagentien sowohl den Jodkaliumkleister als auch die Guajaktinctur in schon merklicher Weise zu bläuen, nach einigen Tagen auch das damit benetzte Jodkaliumstärkepapier deutlichst zu bräunen und nach vierwöchentlicher Besonnung mit SO_3-haltiger Chromsäurelösung tief lasurblau sich zu färben, welche Reaktionen ausser Zweifel stellen, dass gleich dem Aether und Fuselöl auch der Methylalkohol die Bildung von Wasserstoffsuperoxid zu bewirken vermag, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass der so beschaffene Alkohol das Lakmuspapier merklich stark röthet, welche Reaktion wahrscheinlich von Ameisensäure herrührt.

Aethylalkohol. Dieser Alkohol kann gleichfalls mit Wasserstoffsuperoxid zusammen bestehen, ohne auf dasselbe zersetzend einzuwirken, wie auch ein solches Gemisch durch SO_3-haltige Chromsäurelösung lasurblau gefärbt wird. Meines Wissens nimmt man an, dass der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Weingeist einwirke, was bei Abwesenheit von Licht in der That auch der Fall ist. Anders verhält sich der besonnete Sauerstoff, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Hundert Gramme absoluten und von Amylalkohol vollkommen freien Weingeistes in einer lufthaltigen zweilitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln mehrere Tage der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, vermochten unter den vorhin angegebenen Umständen sowohl den Jodkaliumkleister als auch die Guajaktinctur schon deutlichst zu bläuen und nach vierwöchentlicher Besonnung mit der SO_3-haltigen Chromsäurelösung, wenn auch nicht tief, doch noch augenfällig lasurblau sich zu färben, welche HO_2-Reaktion dadurch noch deutlicher gemacht werden konnte, dass man den Alkohol erst mit dem gleichen Volumen reinen Aethers versetzte und letztern mittelst der nöthigen Menge Wassers

dass nach meinen Versuchen die Hypochlorite und Wasserstoffsuperoxid in Chlormetalle, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen wie das freie Ozon und HO_2 in Wasser und ebenfalls gewöhnlichen Sauerstoff.

Wenn nun obigen Angaben gemäss das Platin, Ruthenium u. s. w. den freien ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff überführen, so können diese Metalle wohl das Vermögen besitzen, eine solche Zustandsveränderung auch noch im gebundenen Ozon zu bewerkstelligen und leicht sieht man ein, dass in diesem Falle das umgewandelte Element nicht mehr in seiner bisherigen Verbindung verharren könnte, sondern als gewöhnlicher Sauerstoff gasförmig ausgeschieden werden müsste.

Auch darüber kann kein Zweifel walten, dass die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxid enthaltenen Sauerstoffes in einem ungewöhnlichen d. h. thätigen Zustande sich befindet. Wird nun dieser an Wasser gebundene thätige Sauerstoff auf irgend eine Weise in gewöhnlichen übergeführt, so sind dadurch auch die Beziehungen dieses Körpers zum Wasser geändert und kann derselbe nun nicht mehr fortfahren, mit dem gleichen Wasser dasjenige zu bilden, was wir Wasserstoffsuperoxid nennen und muss sich daher gasförmig ausscheiden. Wie die Wärme vermögen nun auch die genannten Metalle diese Zustandsveränderung des mit dem Wasser vergesellschafteten thätigen Sauerstoffes zu bewerkstelligen, wesshalb sie gleich der Wärme die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides verursachen, ohne hiebei irgendwie stofflich verändert zu werden.

Was nun endlich die Umsetzung des Chlorwassers in Salzsäure und gewöhnliches Sauerstoffgas betrifft, welche durch das Ruthenium u. s. w. bewerkstelliget wird, so muss die Davy'sche Hypothese annehmen, dass die genannten Metalle das von ihr für einfach gehaltene Chlor bestimmen, mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure

Ameisensäure ziemlich rasch Sauerstoffgas verschlucke und meine eigenen Untersuchungen haben zu seiner Zeit gezeigt, dass hierbei auch noch eine Verbindung des Sauerstoffes mit Terpentinöl entstehe, aus der er wieder auf andere oxidirbare Materien z. B. auf SO_2, die Basis der gelösten Eisenoxidulsalze u. s. w. augenblicklich sich übertragen lässt, und die ich aus schon früher angegebenen Gründen als ein organisches Antozonid, d. h. als eine dem Wasserstoffsuperoxid (HO + ⊕) analoge Verbindung betrachte.

Man hätte nun vermuthen können, dass unter dem Einflusse des Lichtes der reine oder atmosphärische Sauerstoff mit dem Camphenöl ebenfalls HO_2 zu erzeugen vermöchte, ohne wie beim Aether u. s. w. der gleichzeitigen Mitwirkung des Wassers zu bedürfen, welche Ansicht ich anfänglich auch hegte, von der ich aber zurückkommen musste, weil eine genauere Untersuchung mich überzeugte, dass bei Abwesenheit des Wassers ausser den Harzen u. s. w. nur die antozon-haltige Verbindung und keine nachweisbare Menge von Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und in dem Versuche, dessen Ergebniss mich zu der irrigen Meinung führte, etwas atmosphärisches Wasser mitgewirkt hatte. Dieser Versuch war nämlich folgender: Hundert Gramme des reinsten Terpentinöles wurden in einer lufthaltigen litergrossen Flasche unter jeweiligem Schütteln und Luftwechsel fünf Monate lang der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt. Nach Verfluss einiger Wochen war das Camphenöl schon so ⊕-haltig geworden, dass es mit Hülfe verdünnter Eisenvitriollösung eine verhältnissmässig beträchtliche Menge Wasser sofort zu entfärben vermochte, das durch Indigotinctur ziemlich tief gebläuet worden, über welche Prüfungsweise weiter unten Näheres angegeben werden soll. Während das Terpentinöl anfänglich auch beim Schütteln klar blieb, zeigte es sich nach einiger Zeit so verändert, dass es nach dem Schütteln milchig aussah und hatte es sich wieder geklärt,

so fand sich am Boden der Flasche eine farblose Flüssigkeit abgesondert, welche nach fünfmonatlicher Einwirkung der Luft auf das Camphenöl gegen sechs Gramme betrug und vom Terpentinöle getrennt folgende Reaktionen hervorbrachte:

1. Sie wurde durch verdünnte Chromsäurelösung auf das Tiefste gebläuet, welche starke Färbung sie selbst dem dreifachen Volumen des damit geschüttelten Aethers ertheilte.

2. Mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. in Berührung gesetzt oder mit angesäuerter Kalipermanganatlösung vermischt, verursachte sie eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas unter Entfärbung des genannten Salzes.

3. Durch Indigolösung stark gebläuet, entfärbte sie sich beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich.

4. Aus einem Gemisch von Ferridcyankalium- und Eisenoxidsalzlösung fällte sie reichlich Berlinerblau unter Entbindung von Sauerstoffgas.

5. Aus Bleiessig schlug sie Bleisuperoxid nieder.

6. Erst mit ein paar Tropfen Bleiessigs und dann mit einigem Jodkaliumkleister vermischt, bläuete sie letztern ziemlich stark und beim Zufügen von Essigsäure auf das Allertiefste. [1])

---

1) Bekanntlich wird unter der Mitwirkung der Eisenvitriollösung der Jodkaliumkleister durch äusserst verdünntes Wasserstoffsuperoxid augenblicklich noch tief gebläuet, welche Reaktion die oben in Rede stehende Flüssigkeit zwar auch aber nur für einen Augenblick hervorbrachte, indem die anfänglich eintretende Bläuung sofort wieder verschwand, woraus erhellt, dass die besagte Flüssigkeit eine das im ersten Augenblick ausgeschiedene Jod unverweilt wieder bindende Materie enthält, deren chemische Natur ich nicht weiter untersucht habe; bemerkenswerth ist aber, dass das Gemisch durch kurzes Schütteln mit atmosphärischer Luft wieder gebläuet wird und zwar dauernd.

7. Unter der Mitwirkung von Blutkörperchen bläuete sie die Guajaktinctur bis zur Undurchsichtigkeit tief.

Diese Reaktionen lassen keinen Zweifel darüber walten, dass die fragliche Flüssigkeit merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid enthielt und mittelst einer titrirten Kalipermanganatlösung fand ich, dass darin ein volles Prozent HO_2 enthalten war. Zu bemerken ist noch, dass die gleiche Flüssigkeit das Lakmuspapier stark röthet, von welcher Reaktion ich Grund zu der Annahme habe, dass sie hauptsächlich von Ameisensäure herrühre. Es dürfte vielleicht auffallend erscheinen, dass das im Laufe von fünf Monaten erzeugte Wasserstoffsuperoxid während eines so langen Zeitraumes unzersetzt sich erhalten konnte; es wird jedoch diese Thatsache hauptsächlich durch den Umstand erklärlich, dass gleichzeitig mit HO_2 auch Säuren entstehen, welche bekanntlich das Superoxid ziemlich kräftig vor Zersetzung schützen, wozu ausser der kältern Jahreszeit, während welcher der Versuch im Gange war, noch kommt, dass dasselbe nach meinen neuern Versuchen überhaupt eine grössere Beständigkeit zeigt, als man sie bisher sich gedacht hat.

Was nun den Ursprung des in Rede stehenden HO_2 betrifft, so ist man zu der Annahme berechtiget, dass es aus atmosphärischem Wasser und Sauerstoff entstanden sei und das Terpentinöl nur mittelbar zur Bildung dieses Superoxides beigetragen habe, welchen Schluss ich zunächst aus der Thatsache ziehe, dass in 100 Grammen reinsten Terpentinöles, nachdem sie in einer zweilitergrossen Flasche unter jeweiligem Schütteln zwei Monate hindurch mit trockener atmosphärischer Luft in Berührung gestanden hatten, nicht die geringste Spur von HO_2 sich nachweisen liess, obwohl das Oel ziemlich reich an ⊕ und Harz geworden war. Nachstehende Angaben lassen, wie ich glaube, keinen

Zweifel über den Ursprung des in Rede stehenden Wasserstoffsuperoxides übrig.

Es ist längst bekannt, dass unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen viele unorganischen und organischen Materien durch den gewöhnlichen Sauerstoff nur bei Anwesenheit von Wasser oxidirt werden und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass in zahlreichen Oxidationsfällen dieser Art Wasserstoffsuperoxid sich erzeuge, welche Thatsache der Vermuthung Raum geben musste, dass grössere dem Terpentinöl beigegebene Mengen Wassers sowohl die Oxidation des Camphens selbst, als auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxid beschleunigen würden, eine Vermuthung, deren Richtigkeit die Ergebnisse meiner Versuche ausser Zweifel gestellt haben. Bevor ich dieselben jedoch näher beschreibe, dürften noch einige Angaben über das bei meinen Versuchen angewendete Terpentinöl am Orte sein.

In einer meiner ältern Mittheilungen ist bereits angegeben, dass auch nur kürzere Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gestandenes Terpentinöl als ⊕-haltig sich erweise und dasselbe völlig sauerstofffrei nur dadurch erhalten werde, dass man es gehörig lang mit Eisenvitriollösung schüttle und nach erfolgter Abklärung der Destillation unterwerfe. Unter diesen Umständen nimmt nämlich die Basis des Eisensalzes den im Oel vorhandenen übertragbaren Sauerstoff (⊕) auf unter Bildung von Oxidsalzen, durch welche die besagte Lösung bräunlich gefärbt wird; wesshalb Terpentinöl völlig frei von ⊕ beim Schütteln mit Eisenvitriollösung die Letztere nicht mehr verändern darf; denn enthält dasselbe auch nur geringe Mengen übertragbaren Sauerstoffes, so wird die Eisenlösung schon sichtlich gebräunt.

Noch viel empfindlicher als die Vitriollösung ist die Indigotinctur, welche unter der Mitwirkung eines gelösten

Eisenoxidulsalzes durch ⊕-haltiges Terpentinöl rasch entfärbt wird. Schüttelt man in einem Probegläschen etwa 10 Gramme durch Indigotinctur noch deutlichst gebläueten Wassers erst mit einigen Tropfen Terpentinöles zusammen und tritt beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung und wiederholtem Schütteln keine Entbläuung des Gemisches ein, so darf man das Oel als sauerstofffrei betrachten An Empfindlichkeit nahezu gleich ist die frisch bereitete Guajaktinctur, welche durch ⊕-haltiges Terpentinöl ebenso wie durch HO_2 unter Beihülfe von Blutkörperchen gebläuet wird. Fügt man zu einigen Grammen der besagten Harzlösung ein paar Tropfen Terpentinöles und eben so viel durch Blutkörperchen stark geröthetes Wasser, so darf keine Bläuung der Tinctur eintreten, wenn das zugefügte Oel als völlig frei von ⊕ betrachtet werden soll. Wurden in einer litergrossen Flasche 100 Gramme solchen Terpentinöles und 50 Gramme Wássers mit asmosphärischer Luft in Berührung gebracht und unter jeweiligem Schütteln der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so vermochte das Wasser, nachdem es nur eine Woche lang unter diesen Umständen sich befunden, die HO_2-Reaktionen in augenfälligster Weise hervorzubringen z. B. beim Zufügen verdünnter Chromsäurelösung auf das Tiefste sich zu bläuen, oder den damit zu gleichen Raumtheilen geschüttelten Aether die gleichtiefe Färbung zu geben, mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. in Berührung gesetzt in merklicher Menge Sauerstoffgas zu entbinden, aus Bleiessig Bleisuperoxid zu fällen u. s. w., welche Reaktionen zeigen, dass das besagte Wasser schon ziemlich reich an HO_2 war. Beizufügen ist noch, dass unter Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung der Jodkaliumkleister ebenfalls nur für einen Augenblick gebläuet wird, durch kurzes Schütteln mit Luft aber diese Färbung dauernd wieder erlangt und kaum brauche ich zu bemerken, dass das Wasser um so reicher

an HO_2 wurde, je länger man dasselbe mit dem Terpentinöl und der beleuchteten Luft in Berührung stehen liess, wie auch die Sauerheit der Flüssigkeit mit ihrem HO_2-Gehalte zunahm.

Voranstehende Angaben zeigen auf das Augenscheinlichste, dass bei Anwesenheit merklicher Mengen von Wasser unter dem Einflusse des Terpentinöles der besonnete atmosphärische Sauerstoff bestimmt wird, mit HO ziemlich rasch und reichlich Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen und nach Festsellung dieser Thatsache lag die Vermuthung nahe genug, dass unter den gleichen Umständen auch noch andere organischen Materien die Bildung von HO_2 verursachen würden, was in der That auch der Fall ist

Ich wählte zur Anstellung dessfallsiger Versuche zunächst sauerstofffreie ätherische Oele, welche der Gruppe der sogenannten Camphene angehören: das Wachholder- (Oleum Juniperi), Zitronen-, Copaiv- und Campheröl (Oleum Lauri Camphoræ) und fand, dass sie wie das Terpentinöl sich verhielten d. h. mit beleuchteter atmosphärischer Luft und Wasser in Berührung gesetzt, die Bildung von Wasserstoffsuperoxid und zwar bald in einer solchen Menge verursachten, dass dasselbe mit Hülfe des Aethers und der Chromsäurelösung sich nachweisen liess. Unter den von mir bis jetzt untersuchten Camphenen zeichnet sich vor allen übrigen durch Wirksamkeit ganz besonders das Wachholderöl aus, wesshalb dasselbe auch vorzugsweise sich dazu eignet, die so merkwürdige Bildung von Wasserstoffsuperoxid zu zeigen, welche unter der Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Oxidation organischer Materien stattfindet.

Schüttelte ich in kräftigem Sonnenschein zehn Gramme des genannten Oeles und dreissig Gramme Wassers mit dem Luftgehalt einer halblitergrossen Flasche zwanzig Minuten lang lebhaft zusammen, so enthielt Letzteres schon

so viel HO_2 um ein gleiches Volumen Aethers mit Beihülfe SO_3-haltiger Chromsäurelösung deutlichst lasurblau färben zu können, wobei es sich von selbst versteht, dass das Wasser um so reicher an HO_2 wurde, je länger es unter den erwähnten Umständen sich befand, so dass schon im Laufe einer Woche eine Flüssigkeit erhalten werden konnte, welche die HO_2-Reaktionen in augenfälligster Weise hervorbrachte z. B. mit angesäuerter Kalipermanganat- oder der Lösung irgend eines unterchlorichtsauren Salzes [1]) eine lebhafte Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases veranlasste.

Das Wachholderöl zeichnet sich aber auch noch dadurch vor den andern Camphenen aus, dass es selbst in völliger Dunkelheit, mit Wasser und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, die Bildung von Wasserstoffsuperoxid verursacht, obwohl, alles Uebrige sonst gleich, merklich langsamer, als dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes stattfindet.

Mit dieser verhältnissmässig rasch erfolgenden Bildung des Wasserstoffsuperoxides hängt natürlich auch die Thatsache zusammen, dass das Wachholderöl den beleuchteten Sauerstoff rasch zu verschlucken vermag. Wurde in ein

---

[1]) Da nach meinen frühern Beobachtungen das Wasserstoffsuperoxid und die Hypochlorite in Wasser und Chlormetalle unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases sich umsetzen, so wendet man am besten die Lösung eines unterchlorichten Salzes an, wenn es sich darum handelt, die HO_2-Haltigkeit des Wassers an der Sauerstoffgasentbindung zu erkennen, durch welches Mittel schon äusserst kleine Mengen des fraglichen Superoxides sich entdecken lassen. Meinen Versuchen gemäss färbt nur $^1/_{40000}$ HO_2 enthaltendes Wasser ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aethers bei Anwesenheit einiger Tropfen SO_3-haltiger Chromsäurelösung eben noch wahrnehmbar blau und ein solches Wasser mit einigen Tropfen Hypochloritlösung vermischt, zeigt auch noch deutlich die Entwickelung von Gasbläschen.

weites Probegläschen von 25 cc. Inhalt ein Gramm des genannten Oeles und so viel Wasser gebracht, dass beide Flüssigkeiten 10 cc. einnahmen und stürtzte man die Röhre in ein mit Wasser gefülltes Becherglas so um, dass der Spiegel des Oeles mit demjenigen des äussern Wassers in einer Ebene lag, so war unter dem Einflusse des Lichtes das Volumen der über dem Camphen stehenden Luft in 24 Stunden von 15 — auf 12 cc. vermindert, und somit aller im Probegläschen vorhandene Sauerstoff verschwunden, wesshalb vielleicht das Wachholderöl als eudiometrisches Mittel sich anwenden liesse.

Was die Wirksamkeit der übrigen von mir untersuchten Camphenöle betrifft, so steht sie derjenigen des Terpentinöles nach, welches in dieser Beziehung doch schon ziemlich weit vom Wachholderöl sich entfernt. So weit bis jetzt meine Versuche gehen, zeigen sie, dass das Vermögen der Camphene, bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff die Bildung von HO_2 zu verursachen, dem Grade ihrer Oxidirbarkeit entspricht, welcher trotz der Gleichheit der Zusammensetzung dieser Oele ein sehr verschiedener ist. So z. B. oxidirt sich nach meinen Beobachtungen das Terpentinöl ungleich rascher als das Zitronenöl und das erstgenannte Camphenöl ist es auch, welches unter sonst gleichen Umständen eine viel grössere Menge von HO_2 erzeugt, als diess das Zitronenöl thut. — Ganz ähnlich den Camphenen verhalten sich eine Anzahl anders zusammengesetzter flüssiger Kohlenwasserstoffe z. B. das gewöhnliche Steinöl, das amerikanische Petroleum, die bei der trockenen Destillation der Steinkohle, des Holzes u. s. w. entstehenden brenzlige Oele und namentlich auch das Benzol, welche Substanzen bei Anwesenheit von Wasser der Einwirkung der beleuchteten Luft ausgesetzt, ziemlich rasch die Bildung von HO_2 bewirken und ich will nicht unterlassen, hier zu bemerken

dass in dieser Hinsicht das Steinöl und Petroleum besonders wirksam sich verhalten.

Hundert Gramme Wassers mit fünfundzwanzig Grammen farblosen Steinöles unter öfterm Schütteln fünf Tage lang der Einwirkung besonneter atmosphärischer Luft ausgesetzt, vermochten ein gleiches Volumen reinen Aethers mit Beihülfe SO_3-haltiger Chromsäurelösung schon ziemlich tief lasurblau zu färben, wie ich auch mit den andern genannten Kohlenwasserstoffen HO_2-haltiges Wasser erhielt, welche diese so karakteristische Reaktion in augenfälligster Weise hervorbrachte.

Da bekanntlich auch die meisten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unter Bildung von Harzen, Säuren u. s. w. Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, so liess sich vermuthen, dass hinsichtlich ihrer Fähigkeit die Bildung von HO_2 zu veranlassen, sie den Camphenen u. s. w. gleichen werden und die Ergebnisse meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. Fünfzig Gramme Wassers mit zehn Grammen Zimmtöles und beleuchteter atmosphärischer Luft unter jeweiligem Schütteln eine Woche lang in Berührung gesetzt, zeigten die HO_2-Reaktionen in augenfälliger Weise: deutlichste Bläuung des Aethers unter Beihülfe SO_3-haltiger Chromsäurelösung, merkliche Gasentwickelung durch Hypochloritlösung u. s. w. und ähnlich verhielten sich das Pfeffermünz-, Lavendel-, Kümmelöl u. a. m.

Von fetten Körpern habe ich bis jetzt nur die Oelsäure untersucht, welche bekanntlich ziemlich rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und desshalb vermuthen liess, dass auch sie bei Anwesenheit von Wasser die Erzeugung von HO_2 verursachen werde, was in der That der Fall ist, obwohl diese Bildung etwas langsam von statten gehet. Nachdem fünfzig Gramme Wassers mit ebensoviel Oelsäure in einer litergrossen Flasche unter häufigem Schütteln einige Wochen lang der Einwirkung beleuchteter Luft ausgesetzt

gewesen, vermochte dasselbe den Aether, wenn auch nicht tief doch noch deutlichst zu bläuen und daher auch die übrigen HO_2-Reaktionen augenfälligst hervorzubringen z. B. wenn erst mit einigen Tropfen Bleiessigs versetzt, den Jodkaliumkleister bei Zusatz von Essigsäure schwarzblau zu färben, mit einigen Tropfen Hypochloritlösung vermischt, eine sichtliche Gasentwickelung zu veranlassen u. s. w. Ich darf die Beschreibung der Ergebnisse meiner Versuche nicht schliessen, ohne noch der allgemeinen Thatsache zu erwähnen, dass das HO_2-haltige Wasser, welches bei der langsamen Oxidation der oben erwähnten so verschiedenartigen Materien erhalten wurde, ohne irgend eine Ausnahme das Lakmuspapier mehr oder weniger stark röthet, was da zeigt, dass dabei die Bildung des Wasserstoffsuperoxides mit der Erzeugung von Säuren [1]) immer zusammenfällt und somit auch in dieser Hinsicht die langsame Verbrennung des Phosphors als Vorbild der langsamen Oxidation aller organischen Substanzen betrachtet werden darf.

Bei der theoretischen Wichtigkeit des Gegenstandes kann ich nicht umhin, an die im Voranstehenden mitgetheilten Thatsachen noch einige allgemeine Betrachtungen zu knüpfen über die bei gewöhnlicher Temperatur durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen, welche man wohl als die umfangreichsten und wichtigsten chemischen Vorgänge bezeichnen darf, insofern auf denselben tiefgreifende und für den Haushalt der Erde bedeutungsvollste Erscheinungen beruhen, wie z. B. die Respiration der Thiere, die Verwesung organischer Materien, wie auch mannigfaltigste Veränderungen unorganischer Stoffe. Da die

[1]) In vielen Fällen dürfte die saure Reaktion von Ameisensäure herrühren und beim Steinöl habe ich mich überzeugt' dass es die genannte Säure sei.

Natur zur Erreichung ihrer vielartigen Zwecke immer der einfachsten Mittel sich bedient und Tausende scheinbar von einander gänzlich verschiedener Wirkungen nach einem Gesetze hervorbringt, so lässt sich auch zum Voraus vermuthen, dass die unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen in der atmosphärischen Luft Platz greifenden Oxidationen auf die gleiche Weise zu Stande kommen, ob dieselben auf unorganische oder organische Materien sich beziehen.

Wenn es, scheinbar wenigstens, auch Ausnahmsfälle gibt, so darf erfahrungsgemäss es doch als allgemeine Regel gelten, dass der reine oder atmosphärische Sauerstoff für sich allein und ohne die gleichzeitige Mitwirkung des Wassers, oder anderer die Rolle des Wassers vertretender Materien [1]) wozu in manchen Fällen auch noch diejenige des Lichtes kommt, weder einfache noch zusammengesetzte Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur zu oxidiren vermag. Es sind jedoch im Laufe der letzten dreissig Jahre von mir eine Reihe von Thatsachen ermittelt worden, die, wie mich dünkt, keinen Zweifel mehr darüber walten lassen, dass unter dem Einflusse gewisser physikalischen und chemischen Agentien der gewöhnliche Sauerstoff so verändert wird, dass er schon bei gewöhnlicher Temperatur die Oxidation vieler Materien in raschester Weise zu bewerkstelligen vermag, gegen welche derselbe in seinem natürlichen Zustande völlig gleichgültig sich verhält. Und aus der weitern Thatsache, dass eine Anzahl sauerstoffhaltiger Körper oxidirende Wirkungen hervorbringen, gleich denen, welche der durch irgend ein Agens thätig gemachte freie Sauerstoff verursacht, glaubte ich den Schluss ziehen zu

[1]) In Bezug auf derartige Materien verweise ich auf die nachstehende Mittheilung.

dürfen, dass in dem besagten Körper dieses Element trotz seiner chemischen Gebundenheit noch im thätigen Zustande sich befinde.

Da meine Versuche des Fernern gezeigt 1) dass der freie thätige Sauerstoff (das Ozon) auf gewisse andere Sauerstoffverbindungen desoxidirend einwirke, wie z. B. auf das Wasserstoffsuperoxid, welches unter Verschwinden des Ozons und Auftreten gewöhnlichen Sauerstoffes zu Wasser reduzirt wird und 2) dass auch die beiden bezeichneten Oxidgruppen gegenseitig sich desoxidiren unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, genau zur Hälfte aus der einen Oxidart, zur Hälfte aus der andern stammend, so schienen mir diese und noch einige andere hieher gehörigen Thatsachen zu der Folgerung zu berechtigen, dass es ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff noch zwei weitere einander entgegengesetzt thätige Modifikationen dieses Körpers gebe, welche ich Ozon und Antozon und deren Verbindungen mit andern Materien Ozonide, und Antozonide nannte.

Nicht sehr lange nach Entdeckung der Thatsache, dass bei der Electrolyse des Wassers an der positiven Electrode neben gewöhnlichem Sauerstoff auch Ozon auftrete und freies O durch Electrisiren ozonisirt werde, fand ich, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors merkliche Mengen thätigen Sauerstoffes zum Vorschein kommen, welche Thatsache anfänglich stark bezweifelt, ja von Einigen geradezu in Abrede gestellt wurde. Allerdings stand die Angabe, dass neben dem leicht oxidirbaren Phosphor ein äusserst kräftig oxidirendes Agens auftrete, mit den damaligen Vorstellungen der Chemiker in so üblem Einklange, dass die über das Dasein des Ozons geäusserten Zweifel mir keineswegs unerwartet waren, obwohl man von der Richtigkeit meiner Angabe durch eine genaue Wiederholung der von mir beschriebenen Versuche leicht sich hätte überzeugen können. Ein solches Schicksal haben aber bis jetzt

alle neuentdeckten und von der Gewöhnlichkeit stark abweichenden Thatsachen gehabt und es wird diess wohl auch fernerhin der Fall sein, schon desshalb, weil in der moralischen Welt das Gesetz der Trägheit eben so gut als in der physikalischen seine Geltung hat.

In Betracht der allgemeinen Thatsache, dass der gewöhnliche Sauerstoff für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur keine oxidirende Wirksamkeit zeigt und von der Voraussetzung ausgehend, dass wie das Ozon und Antozon zu neutralem Sauerstoff sich auszugleichen vermögen, so umgekehrt auch der Letztere unter geeigneten Umständen in seine beiden chemischen Gegensätze (⊕ und ⊖) auseinander gehen könne, musste ich es für wahrscheinlich halten, dass der langsamen Oxidation so vieler Materien, welche der neutrale Sauerstoff unter der Mitwirkung des Wassers schon bei gewöhnlicher Temperatur als solcher zu bewerkstelligen scheint, dessen chemische Polarisation (wie ich der Kürze halber diesen Entzweiungsvorgang zu bezeichnen pflege) vorausgehe und das hierbei auftretende Ozon in der Regel mit der vorhandenen oxidirbaren Materie sich verbinde, während das complementäre Antozon mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxid zusammentrete. Die bezeichneten Thatsachen und Vermuthungen waren es auch, welche mich veranlassten zu untersuchen, ob bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, welche ich damals schon als das Vorbild aller langsamen, unter der Mitwirkung des Wassers in der atmosphärischen Luft stattfindenden Oxidationen betrachtete, nicht ausser dem Ozon auch noch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein komme, dessen Bildung Platz greifen musste, wenn nach meiner Vermuthung bei der besagten Verbrennung der neutrale Sauerstoff in seine beiden thätigen Modifikationen sich spaltete.

Wie aus meinen frühern Mittheilungen bekannt ist, bilden sich unter den erwähnten Umständen in der That

auch merkliche Mengen von HO_2 und nach Feststellung dieser Thatsache konnte es für mich kaum mehr zweifelhaft sein, dass auch noch in andern Fällen langsamer Oxidation das gleiche Superoxid erzeugt werde. Mit Hülfe der von mir aufgefundenen für HO_2 ebenso empfindlichen als sichern Reagentien wurde es mir leicht darzuthun, dass bei der langsamen Oxidation einer Anzahl von Metallen z. B. des Zinkes, Cadmiums, Bleies u. s. w. Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und bei derjenigen des letztgenannten Metalles vermochte ich noch die weitere und in theoretischer Hinsicht nicht unwichtige Thatsache zu ermitteln, dass der dabei verbrauchte Sauerstoff zur Hälfte an das Blei, zur Hälfte an das Wasser trete, um HO_2 zu erzeugen.

Meine spätern Versuche stellten heraus, dass auch bei der langsamen Oxidation einiger organischer Materien z. B. der in Wasser gelösten Gerbsäuren, Gallussäure, Pyrogallussäure und des Hämatoxylins HO_2 sich erzeuge und zwar rasch und ziemlich reichlich (namentlich mit Pyrogallussäure) bei Anwesenheit alkalischer Substanzen. Eben so fand ich, dass beim Zusammentreffen gewöhnlichen Sauerstoffes mit dem an Alkalien gebundenen Indigoweiss (der Küppe der Färber) merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides entstehen, welche Bildungsweise in mehr als einer Hinsicht zu den Merkwürdigsten gehört.

Wie aus obigen Angaben zu ersehen ist, haben die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen die Zahl der organischen Materien, bei deren langsamer, durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligter Oxidation HO_2 erzeugt wird, noch bedeutend vermehrt, so dass wir heute schon Dutzende unorganischer und organischer Stoffe kennen, deren langsame Oxidation die Bildung des Wasserstoffsuperoxides zur Folge hat.

Wenn nun aber so ganz verschiedenartige oxidirbare Materien wie der Phosphor, das Zink, die Gerbsäuren, das

Indigoweiss, der Aether, der Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, die Camphene, die flüssigen Kohlenwasserstoffe, überhaupt, die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, die Oelsäure u. s. w. bei ihrer langsamen Oxidation die Erzeugung von HO_2 verursachen, so lässt sich kaum daran zweifeln, nicht nur, dass noch viele andere bei gewöhnlicher Temperatur sich oxidirende Substanzen ein solches Verhalten zeigen werden, sondern dass auch bei jeder langsamen Oxidation, für deren Stattfinden die Anwesenheit von Wasser eine unerlässliche Bedingung ist, Wasserstoffsuperoxid gebildet werde.

Hängt aber meiner Annahme gemäss die Bildung des unter diesen Umständen auftretenden Superoxides mit der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes zusammen, so würde hieraus folgen, dass dieser Sauerstoff als solcher zu jeglichem Oxidationswerk unfähig sei und ein solches erst dann zu vollbringen vermöge, nachdem er in seine beiden thätigen Modifikationen auseinander gegangen, welche Spaltung durch zwei gleichzeitig wirkenden chemischen Ursachen bestimmt wird: durch das Bestreben der oxidirbaren Materie mit dem Ozon und durch die Neigung des Wassers mit dem Antozon zu HO_2 sich zu verbinden.

Nach den voranstehenden Auseinandersetzungen ist kaum nöthig noch ausdrücklich zu bemerken, dass nach meinem Dafürhalten die Oxidationsvorgänge, welche in Folge des Athmens im thierischen Organismus stattfinden, wie auch diejenigen, auf welchen die Verwesung organischer Materien beruhet, nicht durch den neutralen atmosphärischen Sauerstoff verursacht werden, sondern den besagten Vorgängen ebenfalls die chemische Polarisation dieses Grundstoffes vorausgehe, welche Ansicht ich übrigens schon längst ausgesprochen habe und die ich nur desshalb jetzt wieder erwähne, weil die in der voranstehenden Mittheilung ge-

machten Angaben mir weitere thatsächliche Gründe für die Richtigkeit meiner Annahme zu liefern scheinen.

Um auch noch einige Worte über diejenigen Oxidationen zu sagen, welche bei höhern Temperaturen ohne Beisein des Wassers oder die Mitwirkung irgend einer andern Materie scheinbar durch den neutralen Sauerstoff als solchen bewerkstelliget werden, wie uns hievon die rasche Verbrennung so vieler Körper ein Beispiel liefert, so halte ich es für wahrscheinlich, dass auch unter diesen Umständen der wirklichen Oxidation der Materien die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe und in der Regel das Ozon es sei, durch welches das Oxidationswerk vollbracht werde. Der Umstand, dass hierbei, bis jetzt wenigstens, weder die eine noch die andere thätige Modifikation des Sauerstoffes wahrgenommen worden, beweist, wie mir scheint, nichts gegen die Richtigkeit meiner Vermuthung, denn wir wissen, dass das freie Ozon und Antozon schon bei einer Temperatur von 150^0 wieder in neutralen Sauerstoff übergeführt werden. Wenn also z. B. bei der Erhitzung des Phosphors auch das mit diesem Körper in Berührung stehende O in ⊕ und ⊖ sich spaltete und letzteres allein zur Bildung der Phosphorsäure beitrüge, so könnte das rückständige complementäre ⊕ die obwaltende Temperatur nicht aushalten, d. h. es müsste dasselbe in O sich umwandeln, um unter dem zweifachen Einflusse noch unverbrannten Phosphors und der Wärme abermals chemisch polarisirt zu werden, so dass ein gegebenes Volumen neutralen Sauerstoffgases bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von Phosphor gerade so vollständig verschwinden müsste, als ob das besagte Gas schon anfänglich ozonisirter Sauerstoff gewesen wäre.

In dieser Beziehung lässt sich die langsame Verbrennung des Phosphors mit seiner raschen vergleichen; denn es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass der

atmosphärische Sauerstoff, gleichzeitig mit Wasser und einer gehörigen Menge Phosphors in einem verschlossenen Gefäss in Berührung gesetzt, unter Bildung von Phosphorsäure vollständig verschwindet, so dass es scheint, als ob wie bei der raschen, so auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors der gewöhnliche Sauerstoff als solcher von der oxidirbaren Materie aufgenommen werde. Dass dem aber nicht so sei und unter diesen Umständen (gleichsam als Zwischenstadium des in Rede stehenden Oxidationsvorganges) freies Ozon und Wasserstoffsuperoxid, zum Vorschein kommen, haben meine Versuche ausser Zweifel gestellt, aus welcher Thatsache ich den Schluss ziehe, dass die langsame Verbrennung des Phosphors eine Folge der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes sei und jene durch das Ozon allein bewerkstelliget werde. Dass das in dem verschlossenen Gefäss während der besagten Verbrennung frei auftretende Ozon mit dem Phosphor sich verbindet und desshalb wieder verschwindet, versteht sich von selbst, es fragt sich aber, was aus dem Sauerstoff werde, welcher zur Bildung des Wasserstoffsuperoxides verwendet wird. Dass Letzteres längere Zeit mit Phosphor unzersetzt in Berührung stehen könne, habe ich schon vor Jahren gezeigt, aber auch beobachtet, dass es doch allmälig verschwinde unter Bildung von Phosphorsäure, so dass es den Anschein hat, als ob das Wasserstoffsuperoxid doch, wenn auch langsam, auf den Phosphor oxidirend einzuwirken vermöge. Dem ist aber in Wirklichkeit nicht so, und verhält sich die Sache in folgender Weise. Aus einer uns noch völlig unbekannten Ursache zerfällt HO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst nach und nach in Wasser und neutralen Sauerstoff, welche spontane Zersetzung natürlich auch bei Anwesenheit des Phosphors stattfindet. Kommt nun das aus HO_2 stammende O mit P und HO in Berührung, so wird es wie jeder andere gewöhnliche Sauerstoff che-

misch polarisirt und wirkt das in Folge hievon auftretende Ozon oxidirend auf den Phosphor ein, während das complementäre Antozon mit dem vorhandenen Wasser HO_2 erzeugt, das allmälig ebenfalls wieder in HO und O zerfällt und wie man leicht einsiehet, geht die spontane Zersetzung und Wiederbildung von HO_2 wie auch die Oxidation des Phosphors so lange fort, bis alles Superoxid verschwunden ist. Im Wesentlichen finden bei der langsamen Verbrennung des Phosphors die eben beschriebenen Vorgänge statt erst Spaltung des neutralen Sauerstoffes in Ozon und Antozon, hierauf erfolgende Oxidation des Phosphors durch ⊖ und Verbindung des ⊕ mit HO zu Wasserstoffsuperoxid, allmälige Zersetzung des Letztern in O und HO, welche durch das vorhandene freie ⊖ noch beschleuniget wird, abermalige Polarisation dieses O u. s w., so dass also auch bei der langsamen wie bei der raschen Verbrennung des Phosphors aller vorhandene Sauerstoff zur Bildung von Phosphorsäure verwendet wird.

Zu Gunsten der Vermuthung, dass unter dem Einfluss oxidirbarer Materien und der Wärme auch der wasserfreie neutrale Sauerstoff in seine zwei thätigen Modifikationen auseinander gehe und je nach der Natur des vorhandenen oxidirbaren Körpers dessen Oxidation entweder durch ⊕ oder ⊖ bewerkstelliget werde, dürften vielleicht die im Nachstehenden bezeichneten Thatsachen sprechen.

Das Bariumoxid, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gleichgültig gegen den neutralen Sauerstoff, nimmt bekanntlich im erhitzten Zustand ziemlich gierig noch ein Aequivalent des Gases auf und wird dadurch in ein Superoxid verwandelt, welches sich wie ein Antozonid verhält und dem ich desshalb die Formel Ba O + ⊕ gebe. Auch wissen wir, dass unter den gleichen Umständen das Kali und Natron, noch leichter aber die Metalle dieser Oxide in antozonidische Superoxide übergeführt werden. Ebenso be-

dass in dieser Hinsicht das Steinöl und Petroleum besonders wirksam sich verhalten.

Hundert Gramme Wassers mit fünfundzwanzig Grammen farblosen Steinöles unter öfterm Schütteln fünf Tage lang der Einwirkung besonneter atmosphärischer Luft ausgesetzt, vermochten ein gleiches Volumen reinen Aethers mit Beihülfe SO_3-haltiger Chromsäurelösung schon ziemlich tief lasurblau zu färben, wie ich auch mit den andern genannten Kohlenwasserstoffen HO_2-haltiges Wasser erhielt, welche diese so karakteristische Reaktion in augenfälligster Weise hervorbrachte.

Da bekanntlich auch die meisten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unter Bildung von Harzen, Säuren u. s. w. Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, so liess sich vermuthen, dass hinsichtlich ihrer Fähigkeit die Bildung von HO_2 zu veranlassen, sie den Camphenen u. s. w. gleichen werden und die Ergebnisse meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. Fünfzig Gramme Wassers mit zehn Grammen Zimmtöles und beleuchteter atmosphärischer Luft unter jeweiligem Schütteln eine Woche lang in Berührung gesetzt, zeigten die HO_2-Reaktionen in augenfälliger Weise: deutlichste Bläuung des Aethers unter Beihülfe SO_3-haltiger Chromsäurelösung, merkliche Gasentwickelung durch Hypochloritlösung u. s. w. und ähnlich verhielten sich das Pfeffermünz-, Lavendel-, Kümmelöl u. a. m.

Von fetten Körpern habe ich bis jetzt nur die Oelsäure untersucht, welche bekanntlich ziemlich rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und desshalb vermuthen liess, dass auch sie bei Anwesenheit von Wasser die Erzeugung von HO_2 verursachen werde, was in der That der Fall ist, obwohl diese Bildung etwas langsam von statten gehet. Nachdem fünfzig Gramme Wassers mit ebensoviel Oelsäure in einer litergrossen Flasche unter häufigem Schütteln einige Wochen lang der Einwirkung beleuchteter Luft ausgesetzt

gewesen, vermochte dasselbe den Aether, wenn auch nicht tief doch noch deutlichst zu bläuen und daher auch die übrigen HO_2-Reaktionen augenfälligst hervorzubringen z. B. wenn erst mit einigen Tropfen Bleiessigs versetzt, den Jodkaliumkleister bei Zusatz von Essigsäure schwarzblau zu färben, mit einigen Tropfen Hypochloritlösung vermischt, eine sichtliche Gasentwickelung zu veranlassen u. s. w. Ich darf die Beschreibung der Ergebnisse meiner Versuche nicht schliessen, ohne noch der allgemeinen Thatsache zu erwähnen, dass das HO_2-haltige Wasser, welches bei der langsamen Oxidation der oben erwähnten so verschiedenartigen Materien erhalten wurde, ohne irgend eine Ausnahme das Lakmuspapier mehr oder weniger stark röthet, was da zeigt, dass dabei die Bildung des Wasserstoffsuperoxides mit der Erzeugung von Säuren [1]) immer zusammenfällt und somit auch in dieser Hinsicht die langsame Verbrennung des Phosphors als Vorbild der langsamen Oxidation aller organischen Substanzen betrachtet werden darf.

Bei der theoretischen Wichtigkeit des Gegenstandes kann ich nicht umhin, an die im Voranstehenden mitgetheilten Thatsachen noch einige allgemeine Betrachtungen zu knüpfen über die bei gewöhnlicher Temperatur durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen, welche man wohl als die umfangreichsten und wichtigsten chemischen Vorgänge bezeichnen darf, insofern auf denselben tiefgreifende und für den Haushalt der Erde bedeutungsvollste Erscheinungen beruhen, wie z. B. die Respiration der Thiere, die Verwesung organischer Materien, wie auch mannigfaltigste Veränderungen unorganischer Stoffe. Da die

---

[1]) In vielen Fällen dürfte die saure Reaktion von Ameisensäure herrühren und beim Steinöl habe ich mich überzeugt' dass es die genannte Säure sei.

Alles übrige sonst gleich, verdunstet derselbe rascher bei höherer als bei niederer Temperatur, in verdünnter Luft ebenfalls rascher als in dichterer und diese die Verdampfung fördernden Umstände sind es auch, welche das Auftreten des Ozons und die Bildung des Wasserstoffsuperoxides begünstigen, wie umgekehrt Abkühlung und Verdichtung des Sauerstoffes oder der atmosphärischen Luft die beiden Vorgänge hemmen.

Diese und noch einige andere Thatsachen liessen mich daher vermuthen, dass der dampfförmige und nicht der feste Phosphor es sei, durch welchen die Ozonisation des Sauerstoffes eingeleitet werde; denn wie mir scheint ist gerade die Dampfförmigkeit die erforderliche physikalische Bedingung, damit ein Theil des auftretenden gasförmigen Ozons in das umgebende Luftmedium sich zerstreuen könne, ohne sofort vom Phosphor aufgenommen zu werden, dessen Dampf als solcher durch die überstehende Luft nicht sich zu verbreiten vermag, weil de-selbe nach Maassgabe seiner Bildung durch einen Theil des auftretenden Ozons in der Nähe des festen Phosphors sofort oxidirt wird.

Dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes neben Wasserstoffsuperoxid aktiver Sauerstoff zum Vorschein komme, haben meine früheren Versuche dargethan und nachstehende Angaben werden zeigen, dass ein Gleiches geschehe bei der langsamen Oxidation aller Materien, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch verdampfen und die Bildung von Wasserstoffsuperoxid veranlassen.

Bekanntlich ist das Jodkaliumstärkepapier eines der empfindlichsten Reagentien auf den thätigen Sauerstoff, weniger, aber doch noch sehr empfindlich sind durch Indigotinctur gebläuete feuchte Papierstreifen, welche durch das Ozon gebleicht werden. Es können desshalb die genannten Reagenspapiere dazu dienen, das Vorhandensein schon sehr

kleiner Ozonmengen nachzuweisen. Hängt man in kleinen lufthaltigen Flaschen, deren Boden mit den früher erwähnten Camphenölen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen bedeckt ist, welche bei ihrer langsamen Oxidation Wasserstoffsuperoxid oder ein organisches Antozonid erzeugen (man sehe die nächstfolgende Mittheilung) feuchte Streifen von Jodkaliumstärke- oder Indigopapier auf, so werden Erstere gebläuet, Letztere gebleicht werden, rascher oder langsamer, je nach den obwaltenden Umständen, wobei als Regel gelten kann, dass alles Uebrige sonst gleich, die genannte Färbung und Entfärbung um so rascher erfolgt, je schneller die im Gefässe befindliche oxidirbare Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen vermag. Versteht sich von selbst, dass die Wärme einen sehr merklichen Einfluss ausübt und zwar so, dass das Auftreten des thätigen Sauerstoffes um so rascher und reichlicher erfolgt, je höher innerhalb gewisser Grenzen die Temperatur ist. In sehr vielen Fällen wird die Oxidation des mit den genannten Flüssigkeiten in Berührung stehenden atmosphärischen Sauerstoffes auch durch das Sonnenlicht begünstiget in der Weise, dass dieselbe unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit entweder gar nicht oder nur äusserst langsam, im zerstreueten Lichte merklich rascher und im unmittelbaren Sonnenlicht am schnellsten stattfindet, wie diess aus der langsamen oder raschen Bläuung oder Bleichung der erwähnten Reagenspapiere erkannt wird.

VII.

Ueber das Verhalten der flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette zum wasserfreien Sauerstoff.

Es ist von mir am Terpentinöle zuerst nachgewiesen worden, dass unter dem Einflusse des Lichtes dieses Camphen mit dem Sauerstoff eine Verbindung eingeht, in welcher derselbe im ⊕-Zustande sich befindet und aus der er daher wieder auf andere Materien sich übertragen lässt. Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen zeigen nun, dass nicht nur die sämmtlichen Camphene wie überhaupt alle flüssigen Kohlenwasserstoffe, sondern auch die fetten Oele in gleicher Weise sich verhalten. Bevor ich jedoch in nähere Angaben über diese nicht unwichtige weil allgemeine Thatsache eintrete, erachte ich es für angemessen, das Verfahren anzugeben, durch welches die ⊕-Haltigkeit der genannten Materien eben so bequem als sicher sich nachweisen lässt.

Ungleich dem gebundenen ⊖ verhält sich das mit irgend einer Substanz vergesellschaftete ⊕ gleichgültig gegen das in Weingeist gelöste Guajak, wesshalb im Gegensatze zu den Ozoniden die Antozonide für sich allein dieses Harz nicht zu bläuen vermögen, während dagegen das gleiche gebundene ⊕ unter dem Berührungseinflusse der Blutkörperchen ozonartig zu wirken, also die Guajaktinctur zu bläuen vermag. Wie schon aus frühern Mittheilungen abzunehmen ist, macht das erwähnte Verhalten es möglich, selbst äusserst kleine Mengen Antozons in den obengenannten Flüssigkeiten nachzuweisen und obwohl es noch andere sehr empfindliche Reagentien auf ⊕ gibt, so muss ich doch nach meinen vielfältigen Erfahrungen die Guajaklösung in Verbindung mit Blutkörperchen vor allen übrigen Prüfungsmitteln zu dem besagten Zweck empfehlen.

Das Verfahren ist einfach so: zu etwa einem Gramme frisch bereiteter Guajaktinctur fügt man einige Tropfen der auf ⊕ zu prüfenden Flüssigkeit nebst einigen Tropfen durch frische oder alte (getrocknetes Blut) Blutkörperchen stark gerötheten oder gebräunten Wassers. Schüttelt man nun in einem Probegläschen diese Flüssigkeiten zusammen, so wird, je nach dem Mehr- oder Mindergehalt der untersuchten Substanz an ⊕, rascher oder langsamer eine stärkere oder schwächere Bläuung des Gemisches eintreten, wobei es erwähntermassen völlig gleichgültig ist, ob das vorhandene ⊕ an Wasser oder irgend eine organische Materie z. B. an Terpentinöl, Stein-, Lein- oder Olivenöl u. s. w. gebunden ist.

Setzt man in lufthaltigen Flaschen die flüssigen Kohlenwasserstoffe oder fetten Oele (trocknende und nicht trocknende) ohne Wasser der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so beladen sie sich alle, die Einen rascher, die Andern langsamer mit Sauerstoff in der Weise, dass derselbe unter der Mitwirkung der Blutkörperchen auf das in Weingeist gelöste Guajak sich überführen lässt, wodurch diese Tinctur schon stark gebläuet wird, wenn in der geprüften Flüssigkeit auch nur winzige Mengen von ⊕ enthalten sind.

Wurden die von mir der Einwirkung der beleuchteten Luft ausgesetzten und selbstverständlich von ⊕ vollkommen freien Kohlenwasserstoffe, fetten Oele u. s. w. häufig geschüttelt, so vermochten die Meisten derselben die Guajaktinctur schon nach einer halben Stunde deutlichst, nach einigen Stunden in augenfälligster Weise und nach wenigen Tagen auf das Allertiefste zu bläuen, wie es sich von selbst verstehet, dass dieselben Materien in entsprechender Weise auch die sonstigen ⊕-Reaktionen hervorzubringen, z. B. unter Beisein von Eisenvitriollösung die Indigotinctur zu entbläuen vermochten.

Natürlich findet diese Sauerstoffaufnahme auch im zerstreueten — obwohl merklich langsamer als im unmittelbaren Sonnenlichte statt, woher es kommt, dass die Camphene sowohl als auch die übrigen flüssigen Kohlenwasserstoffe und fetten Oele, welche einige Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, die besagte $\oplus$-Reaktion mehr oder weniger stark zeigen. Im Besitze einer mehr als fünfzig Jahre alten Chemicaliensammlung habe ich darin in lufthaltigen Flaschen aufbewahrte flüssige Fette z. B. Olivenöl gefunden, welche Alle als $\oplus$-haltig sich erwiesen, was natürlich auch mit solchen flüssigen Fetten u. s. w. der Fall ist, welche noch nicht so lange mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden.

Kaum dürfte es nothwendig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass nicht die ganze Menge des unter den erwähnten Umständen von den besagten Flüssigkeiten aufgenommenen Sauerstoffes im übertragbaren oder $\oplus$-Zustande sich befindet. Es bringt nämlich ein Theil dieses Sauerstoffes auch wirkliche Oxidationswirkungen hervor, d. h. dient zur Bildung von Säuren, Harzen u. s. w., wie diess z. B. bei den fetten Oelen schon daraus erhellt, dass sie unter den erwähnten Umständen dick und zäh werden, wie auch die Fähigkeit erlangen, das Lakmuspapier zu röthen, welche saure Beschaffenheit ebenfalls die Kohlenwasserstoffe annehmen. Es lässt sich desshalb sagen, dass die Beladung der in Rede stehenden organischen Materien mit $\oplus$ Hand in Hand gehe mit einer theilweisen wirklichen Oxidation derselben gerade so, wie bei der durch wasserhaltigen Sauerstoff bewerkstelligten langsamen Verbrennung des Phosphors und vieler Metalle die Bildung von Wasserstoffsuperoxid ($HO + \oplus$) mit derjenigen von phosphoriger Säure oder Oxiden zusammen fällt. Da den voranstehenden Angaben gemäss die flüssigen Kohlenwasserstoffe und Fette mit dem Wasser die Fähigkeit theilen, antozonidische Verbindungen

mit ⊕ zu erzeugen, so gibt diese allgemeine Thatsache der Vermuthung Raum, dass dem gewöhnlichen Sauerstoffe gegenüber die besagten organischen Flüssigkeiten eine zweifache chemische Rolle spielen. Wird z. B. Phosphor oder Zink mit Wasser und neutralem Sauerstoff in Berührung gesetzt, so spaltet sich Letzterer nach meiner Annahme in ⊕ und ⊖, einerseits in Folge der grossen Neigung des Wassers, mit ⊕ zu antozonidischem Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden, anderseits der starken chemischen Affinität halber, welche der Phosphor oder das Zink gegen ⊖ zeigt, um damit eine Säure oder ein Oxid zu bilden. Kommt ein flüssiger Kohlenwasserstoff, ein fettes Oel u. s. w. mit beleuchtetem O in Berührung, so gehet Letzteres nach meinem Dafürhalten ebenfalls in seine beiden einander entgegengesetzt thätigen Modificationen auseinander, einmal weil die genannten Materien gleich dem Wasser ein starkes Bestreben haben, mit ⊕ als solchem sich zu verbinden und dann weil erfahrungsgemäss die gleichen Materien gierigst ⊖ aufnehmen, um damit Säuren u. s. w., d. h. Verbindungen zu bilden, in welchen der Sauerstoff nicht mehr im beweglichen Zustande sich befindet. Nach meinem Dafürhalten spielt daher eine Materie der erwähnten Art gegenüber dem neutralen Sauerstoff gleichzeitig sowohl die Rolle des Wassers als auch diejenige des Phosphors, Zinkes u. s. w., durch welche gedoppelte Wirksamkeit erst die chemische Polarisation von O bewerkstelliget wird und in deren Folge dann die weitern vorhin erwähnten chemischen Vorgänge stattfinden.

Nach dieser Betrachtungsweise würde somit die langsame Oxidation aller Materien auf die gleiche Weise erfolgen d. h. wäre die unerlässliche Bedingung für das Platzgreifen dieses chemischen Vorganges das Vorausgehen der Spaltung des neutralen Sauerstoffes in seine beiden gegensätzlich thätigen Modifikationen, zu welcher Entzwei-

ung in vielen Fällen auch noch die Mitwirkung des Lichtes erforderlich ist.

Was die fetten Oele betrifft, so haben meine Versuche dargethan, dass sie in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffe zwar Alle antozonidische Verbindungen zu bilden vermögen, es aber davon nur Wenige gebe, welche bei Anwesenheit von Wasser auch HO_2 erzeugen können, zu welchen letztern Materien der Leberthran und das Crotonöl gehören, obwohl auch diese Flüssigkeiten eine verhältnissmässig nur spärliche Bildung des genannten Superoxides veranlassen, doch immer aber noch eine solche, dass sie mittelst SO_3-haltiger Chromsäurelösung und des Aethers sich nachweisen lässt

Wenn frühern Angaben gemäss die flüssigen Kohlenwasserstoffe insgesammt das mit ihnen in Berührung gesetzte Wasser und O bestimmen zu HO_2 zusammen zu treten, so beladen sie sich doch auch selbst mit ⊕, woraus erhellt, dass Letzteres bei Gegenwart von Wasser zwischen dieser Flüssigkeit und dem Kohlenwasserstoff sich theilt in der Weise, dass gleichzeitig zwei antozonidische Verbindungen entstehen: ein Unorganisches und ein Organisches. Sauerstofffreies Terpentinöl z. B., im Lichte mit Wasser und atmosphärischer Luft geschüttelt, wird erwähntermaassen bald ⊕-haltig, während in dem bei diesem Versuch angewendeten Wasser gleichzeitig auch HO_2 auftritt, wie man mit Hülfe der von mir anderwärts angegebenen Reagentien hievon leicht sich überzeugen kann.

Da das mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff oder Fette vergesellschaftete ⊕ möglicher Weise auf Wasser sich übertragen liesse und hierdurch Wasserstoffsuperoxid gebildet werden könnte, so schüttelte ich, um zu sehen, ob diess wirklich der Fall sei, in völliger Dunkelheit eine Anzahl solcher mit ⊕ reichlichst beladener Flüssigkeiten (z. B. ⊕-haltiges Terpentinöl) mit Wasser zusammen, ohne

dass aber unter diesen Umständen Wasserstoffsuperoxid erzeugt worden wäre, woraus sich abnehmen lässt, dass ⊕ an die besagten organischen Materien inniger als an das Wasser gebunden ist.

Ich will indessen hier nicht unbemerkt lassen, dass das mit einem organischen Antozonid z. B. mit demjenigen des Terpentinöles geschüttelte Wasser unter der Mitwirkung von Blutkörperchen die Guajaktinctur noch stark zu bläuen vermag, welche Reaktion zwar auch dem Wasserstoffsuperoxide zukommt, in dem vorliegenden Falle aber von kleinen Mengen des in Wasser gelösten organischen Antozonides herrührt, wie daraus zu schliessen ist, dass solches Wasser mit SO_3-haltiger Chromsäurelösung weder sich selbst noch den damit geschüttelten Aether im Mindesten zu bläuen vermag, in welch negativer Weise alle von mir bis jetzt untersuchten organischen Antozonide sich verhalten.

Aus den über diesen Gegenstand von mir bisher gemachten Angaben gehet hervor, dass hinsichtlich ihres Verhaltens zum gewöhnlichen Sauerstoff es zwei Hauptgruppen organischer Materien gibt. Die Eine dieser Gruppen ist dadurch karakterisirt, dass die ihr zugehörigen Substanzen ohne Mithülfe des Wassers mit dem (beleuchteten) Sauerstoff HO_2 erzeugen, wie diess der gewöhnliche Aether, die Alkohole des Methyls, Aethyls und Amyls nebst dem Aceton thun. Die andere Gruppe bestehet aus Materien, welche unter den gleichen Umständen kein Wasserstoffsuperoxid, wohl aber organische Antozonide zu bilden vermögen, welche Gruppe jedoch selbst wieder in zwei Abtheilungen zerfällt, von denen die Eine dadurch gekennzeichnet ist, dass sie bei Gegenwart von Wasser die Bildung von HO_2 veranlasst, während die der andern Abtheilung angehörigen Materien diess nicht zu thun vermögen.

Zu der ersten Abtheilung der zweiten Gruppe sind zunächst alle die flüssigen Kohlenwasserstoffe verschie-

densster Zusammensetzung wie auch manche sauerstoffhaltigen ætherischen Oele zu zählen, während die zweite Abtheilung aus den fetten Oelen sich zusammensetzt, von welchen nach meinen bisherigen Erfahrungen nur die Oelsäure, der Leberthran und das Crotonöl eine Ausnahme machen, indem sie wie bereits erwähnt eine spärliche Bildung von Wasserstoffsuperoxid zu verursachen vermögen.

Es für möglich haltend, dass auch noch anderartige an Kohlen- und Wasserstoff reiche organische Materien wie z. B. die Harze unter geeigneten Umständen mit ⊕ sich beladen, setzte ich die alkoholischen Lösungen mehrerer solcher Substanzen der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes aus und fand, dass diese Vermuthung gegründet war. In dieser Hinsicht zeichnet sich ganz besonders die Lösung des gewöhnlichen Geigenharzes aus, welche schon nach mehrstündiger Beleuchtung und wiederholtem Schütteln mit atmosphärischer Luft als so ⊕-haltig sich erwies, dass sie unter Mitwirkung der Blutkörperchen die Guajaktinctur auf das Tiefste zu bläuen vermochte, welche Reaktion die gleiche Harzlösung vor der beschriebenen Behandlung selbstverständlich nicht hervorbrachte. Auch die alkoholische Lösung des gewöhnlichen Kampfers verhielt sich in ähnlicher Weise, obwohl sie unter sonst gleichen Umständen langsamer als die Colophoniumlösung mit ⊕ sich belud. Man könnte vielleicht glauben, dass die erwähnte Reaktion von HO_2 herrühre, welches der als Lösungsmittel dienende Weingeist mit dem beleuchteten Sauerstoff zu erzeugen vermag; da jedoch früheren Angaben gemäss diese HO_2-Bildung auch bei stärkster Beleuchtung und häufigstem Schütteln nur äusserst langsam erfolgt, während die besonnete Harzlösung erwähntermaassen ziemlich rasch ⊕-haltig wird, so kann in dem vorliegenden Falle die Bläuung der Guajaktinktur nicht wohl von Wasserstoffsuperoxid verursacht, sondern muss dem ⊕ zugeschrieben werden,

Tab. 1.

…ährten Kuh

Nr.	…niss …menge …menge zu:	Bemerkungen.
1	8	Schwyzerrace.
2	5	fünfjährig.
3		gekalbt am 26. Mai.
4	9	Quantität der Milch durchschnittlich vier
5	1	Maas in einem Tage.
6	5	
7	1	
8	3	
9	4	
10	3	
11		
12		
13	7	
14		
15	6	
16		
17	8	
18	7	
Gre…	23, 4	

Alles übrige sonst gleich, verdunstet derselbe rascher bei höherer als bei niederer Temperatur, in verdünnter Luft ebenfalls rascher als in dichterer und diese die Verdampfung fördernden Umstände sind es auch, welche das Auftreten des Ozons und die Bildung des Wasserstoffsuperoxides begünstigen, wie umgekehrt Abkühlung und Verdichtung des Sauerstoffes oder der atmosphärischen Luft die beiden Vorgänge hemmen.

Diese und noch einige andere Thatsachen liessen mich daher vermuthen, dass der dampfförmige und nicht der feste Phosphor es sei, durch welchen die Ozonisation des Sauerstoffes eingeleitet werde; denn wie mir scheint ist gerade die Dampfförmigkeit die erforderliche physikalische Bedingung, damit ein Theil des auftretenden gasförmigen Ozons in das umgebende Luftmedium sich zerstreuen könne, ohne sofort vom Phosphor aufgenommen zu werden, dessen Dampf als solcher durch die überstehende Luft nicht sich zu verbreiten vermag, weil derselbe nach Maassgabe seiner Bildung durch einen Theil des auftretenden Ozons in der Nähe des festen Phosphors sofort oxidirt wird.

Dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes neben Wasserstoffsuperoxid aktiver Sauerstoff zum Vorschein komme, haben meine früheren Versuche dargethan und nachstehende Angaben werden zeigen, dass ein Gleiches geschehe bei der langsamen Oxidation aller Materien, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch verdampfen und die Bildung von Wasserstoffsuperoxid veranlassen.

Bekanntlich ist das Jodkaliumstärkepapier eines der empfindlichsten Reagentien auf den thätigen Sauerstoff, weniger, aber doch noch sehr empfindlich sind durch Indigotinctur gebläuete feuchte Papierstreifen, welche durch das Ozon gebleicht werden. Es können desshalb die genannten Reagenspapiere dazu dienen, das Vorhandensein schon sehr

kleiner Ozonmengen nachzuweisen. Hängt man in kleinen lufthaltigen Flaschen, deren Boden mit den früher erwähnten Camphenölen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen bedeckt ist, welche bei ihrer langsamen Oxidation Wasserstoffsuperoxid oder ein organisches Antozonid erzeugen (man sehe die nächstfolgende Mittheilung) feuchte Streifen von Jodkaliumstärke- oder Indigopapier auf, so werden Erstere gebläuet, Letztere gebleicht werden, rascher oder langsamer, je nach den obwaltenden Umständen, wobei als Regel gelten kann, dass alles Uebrige sonst gleich, die genannte Färbung und Entfärbung um so rascher erfolgt, je schneller die im Gefässe befindliche oxidirbare Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen vermag. Versteht sich von selbst, dass die Wärme einen sehr merklichen Einfluss ausübt und zwar so, dass das Auftreten des thätigen Sauerstoffes um so rascher und reichlicher erfolgt, je höher innerhalb gewisser Grenzen die Temperatur ist. In sehr vielen Fällen wird die Oxidation des mit den genannten Flüssigkeiten in Berührung stehenden atmosphärischen Sauerstoffes auch durch das Sonnenlicht begünstiget in der Weise, dass dieselbe unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit entweder gar nicht oder nur äusserst langsam, im zerstreueten Lichte merklich rascher und im unmittelbaren Sonnenlicht am schnellsten stattfindet, wie diess aus der langsamen oder raschen Bläuung oder Bleichung der erwähnten Reagenspapiere erkannt wird.

Tab. 8 a.

rei zu Höllstein

sellschaft.

ltniss r menge r menge zu :	Am 11. Mai in den Ställen untersucht.	
	Grade am Lactodensimeter vor dem Abrahmen.	dito bei der Normaltemperatur.
. .	34 bei 14° C.	33,8
. . .	34 „ 14°	33,8
. .	36 „ 14°	35,7
. .	34,5 „ 14,	34,3
. .	32 „ 14	31,8

Höllstein.

Nr.	Datum.	…niss …enge …enge …zu:	Bemerkungen.
1	1. Aug. 18		Milch von 8 Kühen.
2	"		" " 2 "
3	"		" " 3 "
6	"		" " 5 "
7	"		" " 3 "
8	"		" " 3 "
9	"		" " 2 "
10	"		" " 1 "
11	"		" " 3 "
12	"		" " 2 "
14	"		" " 3 "
16	"		" " 4 "
18	"		" " 6 "
19	"		" " 3 "
20	"		" " 3 "
22	"		" " 2 "
26	"		" " 5 "
27	"		" " 2 "
30	"		" " 3 "
33	"		" " 2 "
Grenzen		…4,76	

Tab. 11 a.

erkauften Milchen.

Grade am Lactodensimeter nach dem Abrahmen.	dito bei der Normal-temperatur.	1000 Cubikcentimeter Milch gaben Gramme Extract	Asche	Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge wie 1 zu:	Classification nach dem im Texte angegebenen Schema.
31 bei 12,9	30,6	107,727	6,830	15,7	3 a
32 „ 13	31,6	153,860	7,080	21,7	3 a
32,2 „ 13	31,8	121,616	7,384	16,4	3 a
30,2 „ 13,6	29,9	118,380	7,120	16,6	3 b
30,5 „ 13,8	30,3	102,420	6,480	15,8	3 b
31,2 „ 14	31	119,140	6,460	18,4	3 a
33 „ 13,5	32,7	112,008	6,848	16,3	1
31,1 „ 13,5	30,8	108,200	7,240	14,9	3 a
32,2 „ 13,2	31,8	105,700	7,200	14,7	3 a
32 „ 15,5	32,1	114,480	6,590	17,3	3 a
32 „ 14	31,8	100,420	7,200	13,9	3 a
33,3 „ 14,5	33,2	116,120	-	—	1
33 „ 15,3	33	—	—	—	1
29,2 „ 14,5	29,1	99,870	6,220	16	3 b
30,3 „ 14,5	30,4	—	—	—	3 b
— „ —	—	—	—	—	2
— „ —	—	86,568	4,932	17,5	4
29,5 „ 17	29,8	—	—	—	3 a
34 „ 14,2	33,8	—	—	—	1
32,5 „ 13,2	32,1	—	—	—	3 a
32,2 „ 13,8	32,1	—	—	—	3 a
28 „ 13,8	27,8	112,310	6,164	18,2	4
30,2 „ 13,2	29,8	109,190	6,540	16,6	3 b
30 „ 13,2	29,6	102,967	6,819	15	3 b
30 „ 16	30,1	105,690	6,980	15,1	3 a
29 3/4 „ 16	29,9	106,484	7,224	14,7	3 a
28 „ 16	28,1	99,492	6,500	15,3	4
— „ —	—	—	—	—	4
30 „ 14,5	29,9	—	—	—	3 b
28,5 „ 14 1/2	28,4	—	-	—	4

Tab. 11 b.

Nr.	Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge wie 1 zu:	Classification nach dem im Texte angegebenen Schema.
31	19,2	4
32	16,7	1
33	15,9	1
34	15	3 b
35	17,8	3 a
36	15,1	3 b
37	17	3 b
38	16,3	3 a
39	15,8	3 a
40	17,1	3 b
41	16,1	3 a
42	16,2	1
43	17	3 b
44	19,2	3 a
45	18,3	1
46	16,9	3 a
47	15,5	3 b
48	19,2	1
49	16,3	3 b
50	16,4	3 a
51	16,5	3 a
52	16,7	3 b
53	16,2	3 a
54	15,7	3 a
55	15,2	4
56	14,6	4
57	17,9	3 b
58	—	3 b
59	19,1	3 b
60	15,8	4

Basel v

…de am …lensimeter …r dem …ahmen.	dito bei der Normaltemperatur	dito bei d… Norm… tem… peratu…
bei 16°	25,2	28,…
„ 16	25,7	29,…
„ 15½	25,3	26,…
„ 16	27,7	28,…
„ 16	27,4	28,…
„ 16	28,2	28,…
„ 16½	28,5	32,…
„ 16	25,2	26,…
„ 17½	29,5	28,…
„ 19	28,9	28,…
„ 19½	28	29,…
„ 19¼	28,4	31,…
„ 18	28,6	30,…
„ 18	26,6	30,…
„ 17¾	31,7	31
„ 17¾	29,8	30
„ 18	27,6	31,…
„ 17	27,4	29
„ 17	25,6	27
„ 18¼	28,6	25,…
„ 18	29,1	25,…
„ 17½	28,9	26,…
„ 18	30,6	27,…
„ 19	27,4	31,…
„ 17¼	27,9	32,…
„ 17½	25,7	27,…
„ 17	29,1	22,…
„ 16¾	26,4	28,…
„ 16¼	28,2	27,…
„ 16½	28,3	30,…

1,…
7,1
1,…
7,…
0,…
9,…
0,…
8,…
1,…

·erkauften Milchen.

Grade am Lactodensimeter nach dem Abrahmen.			dito bei der Normal-temperatur.	1000 Cubikcentimeter Milch gaben Gramme Extract	Asche	Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge wie 1 zu:	Classification nach dem im Texte angegebenen Schema.
24	bei	15	24	96 220	5,730	16,7	4
26	„	14½	25,9	98,864	5,904	16,7	4
28	„	15½	28	113,180	6,760	16,7	4
29	„	15¼	29	111,940	5,740	19,5	3 b
29¼	„	16	29,3	99,474	5,700	17,4	3 b
30	„	14½	29,9	103,506	6 620	15,6	3 b
30	„	15	30	111,810	6,260	17,8	3 b
28½	„	14½	28,4	94,880	4,876	19,4	4
—	„	—	—	94,850	5,590	16,9	—
—	„	—	—	117,926	7,126	16,5	2
30	„	16¾	30,3	—	—	—	3 b
30½	„	16½	30,7	117,400	6 550	17,9	3 b
31	„	14½	30,9	110,788	—	—	3 b
29	„	15	29	101,068	—	—	3 b
33	„	15½	33,1	123,240	6,680	18,4	2
30	„	15½	30	108,440	—	—	3 a
30½	„	16	30,6	108,800	—	—	3 b
30	„	16	30,1	—	—	—	3 b
29	„	16½	29,2	110,264	4,104	26,8	4
—	„	—	—	—	—	—	3 b
30	„	16	30,1	—	—	—	3 a
—	„	—	—	—	—	—	3 a
33	„	15	33	—	—	—	2
30	„	14½	29,9	—	—	—	3 b
29¾	„	14½	29,6	—	—	—	3 b
29	„	14⅛	29,1	—	—	—	4
—	„	—	—	—	—	—	—
30½	„	14½	30,4	—	—	—	3 b
31¼	„	14	31	—	—	—	3 b
30¼	„	14	30	—	—	—	3 b

Tab. 11 d.

Nr.		Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge wie 1 zu:	Classification nach dem im Texte angegebenen Schema.
91	25	—	3 a
92		—	3 b
93	26	16,5	3 b
94		—	—
95		21	4
96		17,1	5
97		17,7	4
98		28,6	6
99		15,1	4
100		—	3 b
101		—	3 b
102		—	4
103	28	—	3 a
104		—	3 b
105		—	3 b
106		—	3 b
107		—	3 b
108		—	3 a
109		—	3 a
110		—	3 b
111		—	3 b
112		—	6
113	2	—	3 b
114		—	4
115		—	3 a
116		—	3 b
117		—	3 a
119		—	3 a
120		—	3 b

in Basel

Grade am actodensimeter vor dem Abrahmen.			ditc bei d Norm. tem- perat
$8\frac{1}{8}$	bei	$18\frac{1}{2}$	28,
9	„	$18\frac{3}{4}$	29,
6,3	„	17	26,
8,5	„	16,5	28.
8,2	„	17	28,
8,5	„	17	28,
2	„	16,5	32,
6,5	„	16	26,
8,1	„	16	28,
8,3	„	16	28.
9,3	„	16,2	29,
0,9	„	16,5	31,
0	„	$19\frac{1}{4}$	30,
0	„	$19\frac{1}{4}$	30,
0	„	$19\frac{1}{2}$	31
$28\frac{3}{4}$	„	$19\frac{3}{4}$	30
$30\frac{1}{2}$	„	20	31,
28	„	$19\frac{1}{2}$	29
26	„	$19\frac{1}{2}$	27
$24\frac{3}{4}$	„	$19\frac{3}{4}$	25,
$24\frac{1}{4}$	„	$19\frac{3}{4}$	25,
$25\frac{1}{2}$	„	$19\frac{1}{2}$	26,
26	„	20,5	27,
30	„	20,6	31,
30,5	„	21,9	32,
26,5	„	21	27,8
21,5	„	20,6	22,
27	„	20,9	28,
26,2	„	20,9	27,
28,7	„	20,9	30,
30	„	20	31,
26	„	20	27,1
30	„	20	31,
$26\frac{1}{4}$	„	21	27,5
$29\frac{1}{4}$	„	20,6	30,5
28	„	21	29,4
29	„	21	30,4
$27\frac{1}{2}$	„	21	28,9
30	„	20,6	31,3

verkauften Milchen.

… er al- – ır.	Grade am Lactodensimeter nach dem Abrahmen.			dito bei der Normal-temperatur.	1000 Cubikcentimeter Milch gaben Gramme Extract	Asche	Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge wie 1 zu:	Classification nach dem im Texte angegebenen Schema.
3	—	bei	—	—	—	—	—	3 b
9	31½	„	15	31½	—	—	—	3 a
7	29,4	„	15 5	29,4	—	—	—	3 b
3	30	„	15,2	30	113,080	7,280	15,5	3 b
3	31	„	15,2	31	—	—	—	3 b
9	29,8	„	15,2	29,8	103,232	6,700	15,4	3 a
3	31½	„	17¼	31,9	129,060	7,660	16,8	3 a
7	—	„	—	—	98,920	6,720	14,7	3 b
3	30	„	15	30	93,860	6,840	13,7	3 b
5	30	„	15½	30	102,980	6,620	15,5	3 b
5	31¾	„	17½	32,3	—	—	—	1
2	32	„	17	32,4	—	—	—	1
0	—	„	—	—	—	—	—	2
9	—	„	—	—	—	—	—	2
	—	„	—	—	—	—	—	2
	—	„	—	—	—	—	—	2
7	—	„	—	—	—	—	—	2
	—	„	—	—	—	—	—	2
	—	„	—	—	—	—	—	3 b
3	—	„	—	—	—	—	—	4
2		„	—	—	—	—	—	4
5	—	„	—	—	—	—	—	3 b
3	28	„	19	28,7	—	—	—	3 b
3	—	„	—	—	—	—	—	1
1	35¼	„	14,4	35,1	—	—	—	1
3	—	„	—	—	—	—	—	—
5	27	„	14	26,8	—	—	—	4
4	—	„	—	—	—	—	—	—
5	..	„	—	—	—	—	—	3 b
1	—	„	—	—	—	—	—	—
2	33	„	18	33,6	96,115	6,835	14	1
1	29	„	17½	29,4	—	—	—	3 b
2	32	„	17½	32,5	112,024	7,180	15,6	2
)	30	„	17½	30,4	—	—	—	3 b
)	32½	„	17½	33	—	—	—	1
1	—	„	—	—	113,776	6,480	17,5	1
1	31½	„	18	32,1	—	—	—	3 a
)	31¼	„	17½	31,7	109,924	5,740	19,1	3 a
;	32½	„	17½	33	118,152	6,892	17,1	2

CHEMIE.

Beitrag zur Prüfung der Kuhmilch.

An der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Neuchâtel den 23. August 1866 im Auszuge mitgetheilt, und in der Sitzung der Baslerischen Section den 19. September vorgetragen

von Dr. FRIEDRICH GOPPELSRŒDER.

Die chemische Litteratur birgt unter ihren Schätzen eine ansehnliche Zahl interessanter Arbeiten über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Milch; ich erinnere an die Arbeiten von Baumhauer, Becquerel, Berzelius, Bödeker, Brunner, Chevallier, Commaille, Donné, Eisenstuck, Feser, Gorup, Haidlen, Henry, Herberger, Hoyermann, Lade, Marchand, Millon, Monier, Alex. und Chr. Müller, Otto, Pfaff, Quevenne, Schwartz, Simon, Struckmann, Vernois, Vogel, Wicke, Wittstein, Zenneck und anderen. Die bisherigen Hauptresultate sind, in Kürze beschrieben, die folgenden: Die Milch ist in der Regel weiss, von süsslichem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche beim Erwärmen, ihr spezifisches Gewicht schwankt bedeutend, nicht nur bei verschiedenen, sondern auch bei ein und denselben Individuen, je nach den physiologisch-pathologischen Zuständen. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit für denjenigen,

welcher sich viel mit der Untersuchung der Milch zu beschäftigen hat. Wegen der in der Milchflüssigkeit suspendirten Butterkügelchen ist die Milch weiss und undurchsichtig. Die sogenannte abgerahmte, an Butterkügelchen sehr arm gewordene Milch hat mehr die Consistenz des Wassers, eine bläuliche Nüance, und ein höheres spezifisches Gewicht als die ganze Milch. Gegen die gewöhnlichen Pflanzenpigmente Curcuma, blaues und rothes Lacmus verhält sich die Kuhmilch nach den bisherigen Beobachtungen neutral oder schwach sauer, selten alkalisch. Die von mir bis jetzt geprüften Milchen reagirten meistens neutral, selten schwach säuerlich, nie alkalisch; ich pflege die gut bereiteten Reagenspapiere während etwa fünf Minuten in der in einem wohlverschlossenen Fläschchen befindlichen Milch liegen zu lassen. Bei einer Fortsetzung der Arbeit werde ich nicht ermangeln mit etwas schärferen Mitteln die Untersuchung vorzunehmen. Die in meiner der schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Luzern den 24. September 1862 mitgetheilten Notiz über den Farbstoff der Malvenblumen (flores malvae arboreae) als neues Reagens (siehe Verhandlungen derselben 1862 Seite 109 bis 119) erwähnten Reaktion des rothen Malvenpapieres auf Milch fand ich in allen seither untersuchten Milchen wieder. Näheres werde ich seiner Zeit mittheilen.

Die im Handel vorkommende Milch zeigt alkalische Reaktion, wenn sie mit Soda versetzt worden war. So erhielt ich im August 1861 von der Polizeibehörde eine Milch zur Untersuchung, welche noch nach 36 Stunden trotz der warmen Witterung alkalisch reagierte, das heisst Curcumapapier sofort bräunte. Diese Milch war von gelblicher Farbe und bereits aufgekocht worden. Die chemische Untersuchung constatierte mit Leichtigkeit einen Zusatz von Soda. Da mir die gelbliche Farbe auffiel, so suchte ich durch einige Versuche zu ermitteln, wie sich mit Soda versetzte Milch

beim Erwärmen verhält, wobei ich aber ausdrücklich bemerke, dass ich diese Versuche nur mit einer einzigen Milch angestellt habe. Mit $^{6}/_{10}$ Prozent Soda versetzt, wurde die Milch beim Erhitzen zum Kochen hellgelb und veränderte sich nicht in der Consistenz.

Bei $^{4}/_{10}$ % Soda entstund beim Erhitzen keine Veränderung, bei $^{8}/_{10}$% starke gelbe, bei $2^{1}/_{2}$% braungelbe, und bei 3% starke braungelbe Färbung, nebst Bildung eines braungelben Gerinsels. In Paris pflegt man Natron-Bicarbonat als „conservateur du lait“ anzuwenden. Man löst 95 Gewichtstheile dieses Salzes in 905 Gewichtstheilen Wasser auf und setzt von dieser alkalischen Flüssigkeit je einen Deciliter zu 20 Liter Milch; namentlich in der heissen Jahreszeit, wo die Milch so rasch in Säuerung übergeht, leistet dieses Mittel gute Dienste. Das Eintreten der Säuerung wird sehr verzögert; die kleine Menge Natronbicarbonat (man könnte auch bloss Natroncarbonat oder Soda nehmen) nützt nur, schadet nicht.

In England dürfen die Milchhändler eine bestimmte Menge Soda der Milch zusetzen, jedoch nicht mehr. Bei uns hat sich, meines Wissens, die Sanitätsbehörde über diesen Punkt noch nicht ausgesprochen. Ich halte dafür, dass überall den Milchhändlern strenge verboten werden sollte solche Zusätze zu machen, weil das Publikum dabei Gefahr läuft mehr als halbabgerahmte, das heisst mehr als 12 Stunden gestandene Milch zu erhalten. Die Conservation der Milch sollte dem Publikum überlassen sein; diesem wird es gewiss sehr erwünscht sein, wenn der Milchproduzent durch die Umstände (heisses Wetter, Gewitterluft u. s. w.) gezwungen wird die Milch sobald als möglich auf den Markt zu bringen.

Was die chemische Zusammensetzung der Milch anbetrifft, so sind bis jetzt folgende Bestandtheile aufgefunden und der Menge nach bestimmt worden: Fette, Wasser,

Käsestoff, Eiweiss, Lactoproteïn, Milchzucker, Mineralsalze und Gase; letztere sollen bloss Kohlensäure, Stickstoff und Luft sein. Wir finden somit in der Milch der Kuh, wie überhaupt der Pflanzenfresser, die vier Hauptgruppen von Nahrungsmitteln vertreten. Die eiweissartigen Stoffe sind vertreten im Käsestoff, Eiweiss und Lactoproteïn, die Fette in der Butter, die Fettbildner im Milchzucker; und hinsichtlich der Salze sind lauter solche darin enthalten, welche in den Geweben und thierischen Flüssigkeiten vorkommen. Nach Pfaff und Schwartz enthält die Asche der Kuhmilch phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Natron, Chlorkalium und Natron, welches in der Milch mit Milchsäure verbunden gewesen war. Haidlen gibt an: Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure, etwas Schwefelsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd; er hält dafür, dass die Schwefelsäure, welche man in der Asche vorfindet, nicht schon in der Milch enthalten sei, sondern sich erst während des Verdampfens der Milch und Einäscherens des Extractes aus dem Schwefel des Käsestoffes durch Oxydation bilde. Er fand in den Molken der mit Essigsäure coagulirten Milch keine Schwefelsäure vor.

In der Molke der wenigen bis jetzt von mir direct auf Schwefelsauresalze geprüften Milchen konnte ich stets Schwefelsäure nachweisen; ich werde nicht versäumen diesem Punkte meine Aufmerksamkeit zuzuwenden. Von den meisten der bis jetzt untersuchten Milchen habe ich die Asche aufbewahrt und werde ich seiner Zeit das Resultat der einlässlichen quantitativen Analyse mittheilen.

Bis jetzt fand ich in den untersuchten Aschen die oben aufgezählten von Haidlen und anderen Analytikern gefundenen Bestandtheile.

Ausser den oben erwähnten normalen Bestandtheilen hat man bis dahin in der Milch noch eine grosse Reihe

anderer Stoffe hie und da vorgefunden, wie zum Beispiel Milchsäure, Harnstoff, Blutfarbstoff, Gallenbestandtheile etc. Schleim, Blutfaserstoff, Blutkörperchen, Eiterkörperchen, Infusorien, niedere Pflanzen etc. Diese und andere, gelösten oder suspendirten, annormalen Bestandtheile können unter Umständen Gegenstand der Untersuchung werden und verdienen desshalb alle Beachtung von Seite des Experten. Die den kranken Thieren gegebenen Arzneistoffe, welche in die Milch übergehen, wie z. B. Jodkalium, freies Jod, Zink-, Quecksilber-, Blei-, Arsenikverbindungen sind ohne Schwierigkeit darin nachzuweisen. Die Entdeckung der Riech-, Bitter- und Farbstoffe aus den Pflanzen verursacht mehr Mühe.

Bailleul hat interessante Beobachtungen über die sogenannte blaue Milch gemacht (Compt. rend. T. 17, p. 1138). Er fand diese Veränderung in den „Arrondissements du Havre et d'Yvetot."

Die blaue Farbe zeigt sich zuerst nur an isolirten Flecken, welche Bailleul als Schimmel erkannte.

Das unter den Bestandtheilen der Milch aufgezählte Lactoproteïn, eine eiweissartige Substanz, wurde erst vor wenigen Jahren durch die Herren E. Millon und A. Commaille entdeckt (Comptes rendus T. 59, pag. 301. 1863). Sie verdünnen die Milch mit vier Volumen Wasser, welchem etwas Essigsäure zugesetzt worden ist; in der vom Caseïn-Coagulum abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sie durch Erhitzen das Eiweiss aus und im Filtrate von diesem erhalten sie durch das bekannte Millon'sche Reagens auf Eiweissstoffe, durch salpetersaures Quecksilberoxyd, einen weisslichen durch Erhitzen roth werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung: ($C^{36}H^{31}N^{5}O^{18}$, $HgO + HgO$, $\dot{N}O^{5}$). Zur Darstellung des Lactoproteïns benützen sie einen ähnlichen durch eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd

entstehenden Niederschlag. In einem Liter Kuhmilch fanden sie 2,9—3,5 Gramme Lactoproteïn.

Die von den Herren E. Millon und A. Commaille angewandte Methode zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Milch kann ich als eine schnell zum Ziele führende und genaue Methode sehr empfehlen. Das Nähere findet man in den Comptes rendus T. 59, pag. 396.

Interessant ist die Beobachtung dieser beiden Herren, dass die Milch an Schwefelkohlenstoff eine aromatische Substanz, nicht aber Butter, abgibt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes bleibt ein salbenartiger Rückstand, welcher den Geruch der Nahrung besitzt, welche das Thier erhalten hatte. Gewiss dürfte in Fällen, wo über unangenehmen Geschmack oder Geruch der Milch geklagt wird, diese Untersuchungsweise besonderes Interesse bieten.

Bei allen bisherigen ausführlichen Milchuntersuchungen haben sich grosse Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch einer Thierart je nach den pathologisch-physiologischen Verhältnissen herausgestellt. Es ist leicht begreiflich, dass Nahrung, Race, Alter, Constitution, Zeit der Milchabnahme, Geschlechtsleben, Quantität der Milch, Jahreszeit, Aufenthalt im Freien oder im Stalle, Verwendung als Zugthiere, Krankheiten, und andere Umstände von Einfluss auf die Quantität der einzelnen Bestandtheile der Milch sein müssen. Obgleich schon in den verschiedensten Gegenden eine grosse Zahl von Untersuchungen gemacht wurde, so ist sie doch nicht genügend gross, um die Hände in den Schooss legen zu dürfen.

Namentlich sind die Versuche während zu kurzer Zeit angestellt worden, wobei den physiologisch-pathologischen Verhältnissen nur stückweise Rechnung getragen wurde.

Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich zu meiner eigentlichen Aufgabe über. Wiederum stelle ich die Frage auf, auf welche schon Mancher so oder anders geantwortet hat: „Wie kann die Milch als Handelswaare geprüft werden?“

Die Fälschungen, welche vorzukommen pflegen, sind:

A. Bei als ganze, unabgerahmte, verkaufter Milch.

1) Vermischen mit Wasser,
2) Vermischen mit Wasser nach vorherigem Abrahmen.
3) Vermischen mit abgerahmter Milch.
4) Geringeres oder stärkeres Abrahmen

B. Bei als halbabgerahmte verkaufter Milch.

1) Vermischen mit Wasser.
2) Mehr als halbes Abrahmen.
3) Mehr als halbes Abrahmen und Vermischen mit Wasser.

Letztere drei Fälle kommen bei uns vor.

Man liest auch von Zusätzen, wie z. B. Zucker, Gummi, Schleim, Stärke, Dextrin, Caramel, Mehl, Reis, Eiweiss, Eigelb, Leim, Süssholzsaft, Hanfmilch, Gehirnsubstanz, Kreide, Wasser, Seifenwasser etc. Es ist richtig, dass alle diese Mittel die abgerahmte oder mit Wasser vermischte Milch undurchsichtiger machen, auch die Dichtigkeit der mit Wasser vermischten Milch wieder erhöhen, doch kommen solche Fälschungen weniger häufig in der Milch selbst als in den Büchern vor. Stoffe wie diese, welche durch einfache chemische Reactionen, ja sogar durch mechanische Mittel, oder durch das Mikroscop sich nachweisen lassen, oft auch schon der Zunge oder der Nase sich kund geben, die kann der Milchfälscher nicht brauchen. Hier in Basel kam mir noch kein Fall dieser Art vor. Feser aber in München erwähnt in seiner Schrift: „Der Werth der bestehenden Milchproben für die Milchpolizei“, München 1866, dass ihm Fälschungen mit Seifenwasser vorgekommen seien. Ich erinnere mich auch wohl der Milch,

welche mir täglich während meines Studienaufenthaltes in Berlin von meinem Hausphilister servirt wurde. Ohne eine chemische Analyse angestellt zu haben, hatte ich doch die moralische Ueberzeugung, dass etwas zu Hülfe gezogen wurde, um einer wässerigen und abgerahmten Milch mehr Consistenz zu verleihen.

Heinrich Rose pflegte in dem seinen Zuhörern unvergesslichen, ausgezeichneten, Collegio über analytische Chemie bei Anlass der Nachweisung des Arseniks bei Vergiftungen den Satz aufzustellen: *„je raffinirter die Verbrecher werden, desto raffinirter müssen auch die Chemiker werden."* — Uebersetzen wir *Verbrecher* mit *Milchfälscher.* — Die Chemiker sind wirklich raffinirt genug, um die meisten der obigen Zusätze ohne Schwierigkeit zu entdecken, und da nun die Milchfälscher ebenfalls raffinirter geworden sind, so haben sie alle die Zusätze seit längerer Zeit schon bei Seite gelassen, welche sich der Chemie zu leicht ergeben.

Und dennoch wenden sie als Fälschungsmittel einen Stoff an, von dem der Uneingeweihte denken sollte, der sei am leichtesten herauszufinden; ich meine das Wasser.

Durchgehen wir alle die bis jetzt vorgeschlagenen Prüfungsmethoden für Milch, so erkennen wir zweierlei, nämlich chemische und physikalische. Die chemischen Methoden gehen entweder so weit, dass jeder Bestandtheil einzeln auf's genaueste bestimmt wird, wie z. B. bei der Methode von Millon und Commaille, oder es wird nur dieser oder jener Bestandtheil, sei er Zucker oder Butter, oder Käsestoff oder Wasser bestimmt. *Für die Wissenschaft hat nur eine ausführliche Untersuchung Werth.* In der Praxis, in der Milchpolizei kann aber diese darum keine Anwendung finden, weil sie zu viele Zeit in Anspruch nimmt. Eine ausführliche Untersuchung, selbst nach der practischen Methode von Millon und Commaille, dauert doch mindestens einige Tage. Natürlich nehmen die Bestimmungen bloss

einzelner Bestandtheile weniger Zeit in Anspruch; und desshalb nur mögen sie empfohlen worden sein.

Es wurde anempfohlen aus der Buttermenge auf die Qualität der Milch zu schliessen. An Methoden der Butterbestimmung fehlt es nicht. Prof. Brunner empfahl (Berner Mittheilungen 1857 No. 401) eine sehr practische schnell ausführbare Methode, welche hernach etwas verbessert worden ist. Sie besteht darin: in einem mit Bimsteinstücken angefüllten Liebig'schen Trockenrohre von weiterer Dimension als das gewöhnliche eine genau bekannte Menge Milch, über den Bimsteinstücken vertheilt, im Wasserbade mittelst eines trockenen Luftstromes einzutrocknen, aus dem Gewichtsverluste die Extractmenge zu berechnen, den Rückstand mit Aether auszuziehen und aus dem zweiten Gewichtsverluste die Buttermenge zu berechnen.

Alexander Müller spricht (Journ. für pract. Chemie Bd. 82 pag. 13) die Ansicht aus, dass der Auszug des Fettes bequemer durch Anwendung eines Gemisches von 3 Volumen Aether und 1 Volum Alcohol absolutus zu bewerkstelligen sei, welche Angabe durch Versuche von Eisenstuck (Journ. f. pr. Chem. Bd. 86 pag. 380) bestätiget worden ist. Die Fettlösung wird verdampft und der Butterrückstand gewogen.

G. Hoyermann (Archiv der Pharmacie 116 pag. 127) bringt die Milch zum Sieden, kühlt sie ab bis auf 12° Reaumür und schüttelt sie bis sich zusammenhängende Klümpchen von Butter abgeschieden haben, welche er auf einem Trichter von Gaze sammelt, mit kaltem Wasser ausspühlt und wägt. So einfach auch diese Butterbestimmung ist, so kann ich doch die Ansicht von Hoyermann, dass jeder Polizeidiener dieselbe ausführen könne, nicht theilen, indem ich glaube, dass ein solcher weder die nöthige Vorsicht noch die nöthige Zeit besitzt. Und abgesehen hiervon eignet sich die Bestimmung der Buttermenge auch sonst nicht

wohl zur Beurtheilung der Güte der Milch. Nach Wittstein ist freilich alle als ganze verkaufte Milch abgerahmt oder mit Wasser vermengt, welche weniger als 5% Rahm liefert, und, da nach ihm etwa 40% Butter im Rahme enthalten sind, nur 2% Butter enthält. Doch ist die Butter nach anderen Autoren der der Menge nach am meisten wechselnde Bestandtheil der Milch. In seinen in den Annalen d'hygiène 1856 p. 369 mitgetheilten Versuchen zeigt Chevallier die grossen Sprünge in der Buttermenge. *Einzelanalysen führen sicherlich oft zu falschen Schlüssen, mannigfaltige physiologische und pathologische Verhältnisse des milchenden Thieres beeinflussen nicht nur die Menge der Butter, sondern auch jedes Bestandtheiles der Milch.*

Vernois und Becquerel (Annales d'hygiène 1857 pag. 278) schlagen vor: die Menge des Zuckers zu bestimmen, als desjenigen Bestandtheiles, der am wenigsten varire und am leichtesten zu bestimmen sei; Chevallier geht mit ihnen einig; während aber die beiden Herren das Polarimeter benützen, zieht Chevallier die Titration des Zuckers vor (sur le commerce du lait etc. Annales d'hygiène 1856 p. 359). Reveil (chem. Centralblatt 1855 p. 695) bestimmt den Milchzucker nach Barreswil's Methode.

Am besten geschieht wohl die Zuckerbestimmung maassanalytisch nach v. Fehling, wornach man Milch durch etwas Essigsäure zum Gerinnen bringt, dann vom gemessenen Filtrate so lange zur zum Sieden erhitzter genau titrirter Kupferlösung aus einer Bürette giesst bis alles Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt ist; als Indicator, dass alles Kupfer gefällt ist, wendet man am besten Blutlaugensalz an.

L. Lade (Schweiz. Zeitschrift für Pharmacie, und Polytechn. Centralblatt 1852 2. Abth.) bestimmt den Käsestoffgehalt mittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem

Quecksilber; E. Monier (Compt. rend. T. XLVI. p. 256) mittelst einer titrirten Chamäleonlösung.

Man mag nun den einen oder andern Bestandtheil bestimmen, immer bedenke man, dass die richterliche Behörde alle möglichen Einflüsse berücksichtigen und erst dann zu strafen berechtiget ist, wenn die äusserste Grenze des jemals beobachteten Mischungsverhältnisses überschritten ist.

C. H. v. Baumhauer in seiner Arbeit, siehe Journal für pract. Chemie Bd. 84 S. 145, legt Werth in die Gesammtbestimmung der festen Stoffe der Milch, des Extractes; man mag hieraus allerdings in sehr frappanten Fällen auf Abrahmung oder Wasserzusatz etc. schliessen und darauf gestützt ein richtiges Urtheil geben können, namentlich wenn man noch den Rahmgehalt bestimmt, doch immer nur bei Milch ganzer Stallungen. Chevallier („Moyens de reconnaître si le lait est ou non étendu d'eau," Annales d'hygiène publique et de médecine légale 1855 p. 314) legt grossen Werth auf die Totalbestimmung des festen Rückstandes.

Ich habe, wie Sie aus den Tabellen ersehen, eine grössere Zahl von Milchen auf die Menge der festen Stoffe (des Extractes) und der Mineralsalze (der Asche) untersucht, wobei ich zur Ueberzeugung gelangt bin, dass weder auf die Extract- noch auf die Aschenmenge ein Urtheil gegründet werden darf. Es giebt Milchen mit 10 Prozenten absichtlich zugesetztem Wasser, welche ganz ebenso viel Extract und Asche wie reine Milch geben. Aus folgender Zusammenstellung der auf den Extract- und Aschengehalt geprüften Milchen ist das ebengesagte ersichtlich.

I.

Im Auftrage der Sanitätsbehörde untersuchte Milchen (halbabgerahmte.)

A. Nach Quevenne und Chr. Müller als unverfälscht bezeichnete Milchen.

NUMEROS.	Tabellen.	Grade am Lactodensimeter vor d. Abrahmen bei der Normaltemperatur	1000 Cc. Milch gaben Gramme: Extract.	Asche	Verhältniss der Aschenmenge z. Extractmenge wie 1 zu
1	Tabelle II. a.	29	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2	"	30.1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	"	30.1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	"	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
7	"	31.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8	"	30	[illegible]	[illegible]	[illegible]
9	"	29.6	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	"	30.4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
11	"	30.1	100,420	7,200	[illegible]
12	"	32.1	116,120	—	—
25	"	29.4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
26	"	29.4	[illegible]	7,224	[illegible]
32	Tabelle II. b.	29.9	[illegible]	[illegible]	16.7
33	"	30.3	[illegible]	7,005	[illegible]
35	"	29.4	122,350	[illegible]	[illegible]
38	"	29.4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
39	"	30.4	116,220	7,126	[illegible]
41	"	29.7	119,300	[illegible]	16.1
42	"	31.3	123,746	[illegible]	16.2
44	"	29.4	121,572	[illegible]	19.2
45	"	30.5	130,122	7,102	[illegible]
46	"	29.4	122,772	7,232	16.9
48	"	30.5	126,516	6,584	19.2
50	"	29	110,184	[illegible]	16.4
51	"	29.4	[illegible]	6,900	[illegible]

53 Tabelle 11. *b.*	30,9	118,600	7,286	16,2
54 „	32	118,162	7,520	15,7
69 Tabelle 11. *c.*	29,5	94,850	5,590	16,9
75 „	31,7	123,210	6,680	18,4
76 „	29,8	108,440	—	—
127 Tabelle 11. *e.*	32,3	129,060	7,660	16,8
166 Tabelle 11. *f.*	31,2	96,115	6,835	14
168 „	31,2	112,024	7,180	15,6
171 „	29,4	113,776	6,480	17,5
173 „	28,9	109,924	5,740	19,1
174 „	31,3	118,152	6,892	17,1
Grenzen:	28,9 u. 32,3	94,850 u. 153,880	5,590 u. 7,660	13,9 u. 21,7

B. *Mit zehn und mehr Prozenten Wasser versetzte Milchen.*

4 Tabelle 11. *a.*	28,4	118,380	7,120	16,6
5 „	28,4	102,420	6,480	15,8
14 „	26,5	99,870	6,220	16
17 „	24,8	86,568	4,932	17,5
22 „	25,2	112,310	6,164	18,2
23 „	27,3	109,190	6,540	16,6
24 „	28,4	102,967	6,819	15
27 „	27,2	99,492	6,500	15,3
31 Tabelle 11. *b.*	26,4	123,760	6,440	19,2
34 „	27,4	94,160	6,286	15
36 „	27,7	98,116	6,468	15,1
37 „	27,2	101,840	5,960	17
40 „	28,2	111,660	6,516	17,1
43 „	28,2	111,070	6,540	17
47 „	28,7	109,730	7,060	15,5
49 „	27,1	106,860	6,526	16,3
52 „	27,9	114,400	6,820	16,7
55 „	24,4	98,120	6,420	15,2
56 „	23,3	85,266	5,814	14,6
57 „	27,2	108,288	6,040	17,9

59 Tabelle 11. *b.*	28,2	108,380	5,650	19,1
60 „	24,3	92,144	5,804	15,8
61 Tabelle 11. *c.*	25,2	96,220	5,730	16,7
62 „	25,7	98,864	5,904	16,7
63 „	25,3	113,180	6,760	16,7
64 „	27,7	111,940	5,740	19,5
65 „	27,4	99,474	5,700	17,4
66 „	28,2	103,506	6,620	15,6
67 „	28,5	111,810	6,260	17,8
68 „	25,2	94,880	4,876	19,4
70 „	28,9	117,926	7,126	16,5
72 „	28,4	117,400	6,550	17,9
73 „	28,6	110,788	—	—
74 „	26,6	101,068		—
77 „	27,6	108,800	—	—
79 „	25,6	110,264	4,104	26,8
93 Tabelle 11. *d.*	28,3	110,340	6,660	16,5
95 „	23,3	125,608	5,960	21
96 „	21,9	91,000	5,320	17,1
97 „	25,4	108,340	6,120	17,7
98 „	18,2	160,660	5,604	28,6
99 „	23,8	92,960	6,140	15,1
124 „	28,8	113,080	7,280	15,5
126 „	28,9	103,232	6,700	15,4
128 „	26,7	98,920	6,720	14,7
129 „	28,3	93,960	6,840	13,7
130 Tabelle 11. *e.*	28,5	102,980	6,620	15,5
Grenzen:	18,2 u. 28,9	85,266 u. 160,660	4,104 u. 7,280	13,7 u. 28,6

Von den 36 Milchen unter A* gaben 34 mehr als 100 gramme Extract pro Liter, bloss zwei gaben weniger; die geringste Extractmenge war 94.850 gr., wovon 46 gr. auf die Butterfette und 5.59 gr. auf die Salze fallen; es bleiben sonach in diesem Falle nur 43.26 gr. für Zucker, Käsestoff, Eiweiss und Lactoproteïn.

8	Milchen	hinterliessen	pro	Liter	100—110	gr.	Extract.
15	"	"	"	"	110—120	"	"
8	"	"	"	"	120—130	"	"
2	"	"	"	"	130—140	"	"

Von den 34 Milchen, bei welchen ich die Asche bestimmt habe, hinterliessen nur zwei weniger als 6 gramme Asche; das Minimum war 5.590 gramme. 14 Milchen hinterliessen pro Liter 6—7, 18 mehr als 7 gramme Asche; das Maximum war 7.660 gramme.

Das Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge schwankte von 13.9 bis 21.7.

Von den 47 Milchen unter B gaben 31 mehr als 100 gr. Extract pro Liter, und zwar: 14 zwischen 100 und 110, 17 mehr als 110 gramme; 16 hinterliessen unter 100 gr. Extract. Das Minimum war 85.266, das Maximum 160.660 gr. Nur 4 hinterliessen mehr als 7 gramme Asche, 26 zwischen 6 und 7 gr., 14 darunter; das Minimum war 4.104 gr. Das Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge schwankte von 13.7 bis 28.6.

---

*) *Die Ueberschrift der Tabelle A sollte sein:*

„A. Nach **Quevenne** *als unverfälscht bezeichnete Milchen, welche unabgerahmt am Lactodensimeter mindestens* 29 *Grade bei der Normaltemperatur zogen." „Nach* **Chr. Müller**, *welcher ein Hauptgewicht auf das spezifische Gewicht der* **abgerahmten** *Milch legt, sind nur die Milchen Nr.* **7, 12, 32, 33, 42, 45, 48, 75, 166, 168, 171** *und* **174** *als reine Milchen zu betrachten, die übrigen sind, weil sie in abgerahmtem Zustande weniger als* 32.5 *Grade bei der Normaltemperatur zogen, als mit bis zehn Prozenten Wasser versetzt zu betrachten."*

II.

Bei Milchen, wo ich selbst beim Melken zugegen war, fand ich beispielsweise folgende Resultate:

	Lactodensimeter vor dem Abrahmen bei der Normaltemperatur.	1000 Cubikcentimeter gaben gramme Extract.	Asche.	Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge wie 1 zu:
Milch einer einzelnen Kuh (17 Bestimmungen) siehe Tab. 1	29,6 bis 37,0	106,874 bis 164,450	6,880 bis 8,378	14,7 bis 23,4
Milch im Beinwyl siehe Tab. 2	28,1 bis 33,8	148,860 bis 199,140	—	—
Milch auf Beuggenweide siehe Tab. 3 *a.* u 3 *b.*	27,6 bis 32,4	114,337 bis 222,893	3,163 bis 7,959	14,3 bis 52,63
Milch auf Grosstannen siehe Tab. 4	27,9 bis 35,0	95,402 bis 193,641	3,322 bis 8,081	17.5 bis 50,8

Was die Extractbestimmung anbetrifft, so stimme ich mit denjenigen Autoren überein, welche dieselbe mit aller möglichen Sorgfalt ausgeführt wissen wollen. So einfach auch eine Extractbestimmung zu sein scheint, so ist sie dennoch bekannterweise mit einem fatalen Umstande verknüpft. Die Milch bedeckt sich beim Abdampfen mit einer zähen Haut von mit fett durchzogenem Käsestoffe; wenn

man nicht fortwährend bemüht ist dieselbe mit einem Spatel zu zertheilen, so ist der Rückstand erst nach längerer Zeit vollständig trocken, so dass sich das Extract etwas verändert und schliesslich eine braune Färbung, namentlich an den Rändern, hat. Bei kleinen Milchmengen, 15—25 cc, erhält man durch blosses Eindampfen der Milch in einer Platinschaale auf dem Wasserbade bei fleissigem Zertheilen der sich bildenden Haut mit Hülfe eines Platinspatels und nachheriges Trocknen im Trockenschranke bei 100° C. zwar nicht mit wissenschaftlicher Schärfe übereinstimmende, wohl aber für die Milchpolizei brauchbare Resultate.

Von derselben Milch wurden je 100 Cubikcentimeter in zwei gewogenen Platinschaalen auf dem Wasserbade eingedampft und das Extract solange im Trockenschranke bei 100° C. getrocknet bis das Gewicht constant blieb. Zwischen der ersten und letzten Wägung vergiengen acht Stunden. Die eine Platinschaale fasste 100 cc, die andere nur 30 cc. Milch, so dass hier die Milch nur nach und nach eingegossen werden konnte, und das Eindampfen mehr Zeit in Anspruch nahm.

Die beiden Extractmengen betrugen, auf 1 Liter Milch berechnet:

Schaale	I	117.285	gramme,
„	II	116.323	„

Die Aschenmengen betrugen:

Schaale	I	6.333	gramme,
„	II	6.292	„

Die Differenz von 0.041 grammen rührt wohl daher, dass die bei der Verbrennung des Extractes sich ausscheidende Kohle nur sehr schwer verbrennt und man deshalb genöthiget ist ziemlich lebhaft zu glühen, wobei aber mehr oder weniger Chloralkalien, je nach dem Wärmegrade, sich verflüchtigen, was ungleiche Resultate verursacht. Es

kann auch die glühende Kohle mehr oder weniger Schwefelsaure Salze zu Schwefelmetallen reducieren.

Ein Mittel um die Kohle rasch und vollständig zu verbrennen ist das, dass man in der Glühhitze auf diejenigen Stellen, wo sich schwerverbrennliche Kohle befindet, ein Messerspitzchen voll *chemisch reinem* Salpetersaurem Ammoniak wirft. Bekanntlich zerfällt dieses durch die Wärme in Stickoxydul und Wasser, das Stickoxydul aber giebt seinen Sauerstoff an die glühende Kohle ab, welche darin vollständig verbrennt. Auf solche Weise erhielt ich stets eine weisse Asche. Ich bemerke jedoch ausdrücklich, dass ich so wenig als möglich von diesem Körper anwende. Schmilzt man gar eine grössere Menge desselben mit der Asche zusammen, so finden Wechselwirkungen zwischen dem Salpetersauren Ammoniak und den Salzen der Asche statt, welche das Resultat vollständig ungenau machen wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe Wendet man aber nur so wenig des Salpetersauren Ammoniaks an, als eben nöthig ist, um die Kohlenreste zu verbrennen, so erhält man dadurch keinen Fehler, vorausgesetzt dass das Oxydationsmittel chemisch rein ist. Ich halte dafür, dass dasselbe in der Analyse hie und da Anwendung bei Glühoperationen finden dürfte. Während dem Glühen der Asche pflege ich mit einem Spatel von Zeit zu Zeit umzurühren, damit alle Schichten mit der Luft in Berührung kommen. Alle Extract- und Aschenbestimmungen führe ich nur in Platingefässen aus.

Absolut genaue Resultate erhält man sicherlich bei solchen Aschenbestimmungen nicht, weil, wie schon angedeutet stets mehr oder weniger Chlornatrium und Chlorkalium entweicht; Chlormagnesium in Magnesia verwandelt wird etc.

Um dem oben erwähnten Uebelstande beim Verdampfen der Milch zu begegnen, hat C. H. v. Baumhauer eine vorzügliche Methode beschrieben, siehe Journal für pract.

Chemie, Bd. 84 pag. 157. Man lässt glühenden und vorher gereinigten weissen Sand von einiger Höhe auf einen Stein fallen, damit die bloss verkohlten organischen Stoffe vollständig verbrennen. Mit diesem Sande füllt man ein frei, ohne Glastrichter aufgehangenes Papierfilter an, welches man nach dem Trocknen bei 110° Celsius wägt. Hierauf benetzt man den Sand mit 10 Cubikcentimetern Milch, welche von den obersten Schichten eingesogen werden. Während fünf Stunden kann die Milch vollständig eintrocknen, da die ganze Oberfläche des Papieres der Luft ausgesetzt ist.

Haidlen empfiehlt der Milch ein Fünftel ihres Gewichtes bei 100° C. getrockneten Gypses zuzusetzen (bei zu hoher Temperatur getrocknet verwandelt er sich in Anhydrit und nimmt aus der Milch Crystallwasser auf) und damit einzutrocknen. Wicke empfahl schwefelsauren Baryt.

Ich kann diese Zusätze desshalb nicht empfehlen, weil man doch gewöhnlich mit der Extract- auch eine Aschenbestimmung verknüpft; nun werden aber sowohl der schwefelsaure Kalk als auch der schwefelsaure Baryt beim Glühen mit den kohlenreichen organischen Stoffen zu Schwefelmetallen reducirt, wodurch ein Gewichtsverlust entsteht, welcher die Aschenmenge geringer erscheinen lässs als sie wirklich ist.

Am besten ist sicher der gereinigte weisse Sand, noch besser farbloses Quarzpulver. Zur Reinigung des Sandes wird derselbe mit Salzsäure ausgekocht, siehe Otto, Liebig's Annalen, April 1857, pag. 60.

Als letztes Wort über die chemischen Methoden der Gütebestimmung der Milch erwähne ich noch, dass man versucht hat die Wassermenge direct zu messen. So entstand der Hydrolactometer von Zenneck, welcher die Milch in einem Cylinder abmisst, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, erwärmt, und die Molke in einen zweiten

Cylinder filtrirt, wo eine Marke die äusserste Grenze der normalen Molkenquantität anzeigt; ein Mehrbetrag deutet auf fälschlich zugesetztes Wasser.

Eine andere Methode, welche Niemand der eben erwähnten vorziehen wird, besteht darin, das Lösungsvermögen der Milch für Kochsalz zu bestimmen. Aus der Menge des für Sättigung einer bestimmten Menge Milch nöthigen Kochsalzes wird das Wasser berechnet; ein Theil gelösten Kochsalzes entspricht 2,8 Theilen Wasser in der Milch. Die Operation geschieht im sogenannten Hallymeter, in einem in Grade eingetheilten Glascylinder von 8″ Länge, oben von 1″, unten von $^1/_4$″ Weite, jeder Grad ungelöstes Kochsalz entspricht einem Gran Kochsalz.

Was nun die physikalischen Methoden zur Prüfung der Milch anbelangt, welche alle auf der Anwendung von Messinstrumenten zur Ermittelung eines bestimmten physikalischen Charakters der Milch beruhen, so sind sie dreifacher Art. Die eine will das Verhalten zum polarisirten Lichte, die zweite die Undurchsichtigkeit, die dritte das spezifische Gewicht zu Hülfe ziehen.

Das Verhalten zum polarisirten Lichte wird mit Hülfe des Polarisationsapparates in der vom Käsestoffe und Eiweisse befreiten Milch, also in der Molke, bestimmt. Aus dem Grade das Licht zu polarisiren ergibt sich der Gehalt an Milchzucker.

Abgesehen davon, dass das Saccharometer ein kostspieliges Instrument ist, so ist ja, wie ich bereits erinnert habe, der Zuckergehalt selbst bei normaler Milch ein schwankender.

Bei der optischen Butterprobe, welche die Buttermenge bestimmt, wird der Undurchsichtigkeitsgrad der Milch gemessen, welcher von der Menge, gleichzeitig aber auch von der Grösse der Butterkügelchen abhängt. Donné war der Erste, welcher diese Eigenschaft derselben beuützte; A. Vogel

änderte das Donné'sche Verfahren ab, Feser verbesserte den Vogel'schen Apparat. (Siehe Feser: Werth der Milchproben).

Donné reichte seine Abhandlung der Pariser Academie ein und wir finden einen Bericht der zur Prüfung aufgestellten Commission in den Comptes rendus T. 17, pag. 585.

Das Donné'sche Lactoscope in seiner ursprünglichen Form besteht aus zwei in einander verschiebbaren, an beiden Enden mit Glasplatten geschlossenen Röhren. Zwischen beide bringt man die zu untersuchende Milch, wornach man die bewegliche Röhre soweit in die andere hineinschiebt bis die Milchschicht zwischen beiden Gläsern eine solche Dicke hat, dass man die vor dem einen Glase aufgestellte Kerzenflamme eben noch sieht. Je geringer in diesem Momente die Entfernung der beiden Gläser, je dünner sonach die Milchschicht ist, desto mehr Butterkügelchen enthält die Milch. Die zwei Cylinder laufen auf einem feinen Schraubengange in einander, so dass die Eintheilung auf dem Umfange der beweglichen Röhre sehr kleine Distanzen zu schätzen erlaubt. Der Umfang ist in 50 Theile getheilt. Die Kerze wird ein Meter vom Auge entfernt aufgestellt.

Ich selbst habe mit diesem Instrumente noch zu wenige Versuche angestellt um selbst ein Urtheil darüber fällen zu können, das Urtheil anderer lautet günstig. Feser macht jedoch darauf aufmerksam, dass stets in einem dunklen Zimmer gearbeitet werden müsse, um übereinstimmende Resultate mit ein und derselben Milch zu erhalten, was ich bestätigen kann. Ich verweise auf Fesers sehr interessante oben erwähnte Schrift, worin auch die Abänderungen Vogel's und Feser's beschrieben sind. [1])

---

[1] Auch hier zeigte sich an verschiedenen Tagen, bei verschiedenen Tagesstunden, je nach der Helle, bei ein und derselben Milch die grösste Verschiedenheit in der Zahl der Cubikcentimeter, welche

Prof. Charles Kopp in Neuchâtel, welchen ich um seine Ansicht über den Werth dieses Instrumentes, welches er bei seinen vielen Milchuntersuchungen im Auftrage der neuenburgischen Polizeibehörde anwendet, ansprach, antwortete mir in seinem Briefe vom 15. September 1866 so: „Le Lactoscope est un bon instrument, qui sans donner des mesures très-précises (désavantage qui tient au lait luimême plutôt qu'aux instruments) donne des indications précieuses Les simples fraudes (écrémage ou eau ajoutée) sont constatées par le lactodensimètre; mais la double fraude qui n'est plus constatée par le lactodensimètre le sera par le lactoscope.

„D'ailleurs la quantité de crême indiquée par le crémomètre n'est pas toujours exacte, la crême se condensant plus ou moins. La densité du petit lait est plus sûre, mais souvent les laits se coagulent déjà après 12 heures, et alors on est sans donnée. Le lactoscope est alors indispensable."

Kopp fand mit seinem Lactoscope welches er mir zur Einsicht schickte, und das ich in der Sitzung vorgelegt habe, bei welchem der Umfang der beweglichen Röhre in 50 Theile getheilt ist und jeder Grad $^1/_{100}$ MM. Entfernung entspricht, folgende Verhältnisse:

ungefähr der 30te Grad entspricht einer guten Milch,
der 40—35te entspricht 5 % Rahm,
„ 35—30te „ 5—10 % „
„ 30—25te „ 10—15 % „

Folgende kleine Tafel zeigt die Resultate einiger Versuche von Prof. Kopp:

---

man anwenden muss um nach Vogel und Feser dasselbe Quantum Wasser undurchsichtig zu machen. Es zeigt sich aber Uebereinstimmung für jede Milch bei der Nacht.

	Rahmprozente am Crêmometer nach 24 Stunden	Grade am Lactoscope
I. Abgerahmte und mit Wasser vermischte Milch . .	4	42
II. } theilweise abgerahmte	7	35
III. } Milch.	7	35
IV. }	9	28
V. }	3	50
VI. gute Milch	9	23
VII. künstliche Milch aus Wasser und Rahm . .	1	125

Zu den Milchen 4 und 5 schreibt Prof. Kopp: „ce sont deux laits qui ont été apportés à Neuchâtel par un laitier, et arrangés par lui avec un lactodensimètre, le laitier voulait voir si la police se laisserait induire en erreur. Les agents de police à l'inspection de ces laits virent bien la différence des qualités de ces deux laits malgré les indications idendiques du lactodensimètre, qui vu la différence des températures indiquait le même degré pour les deux laits. On vint réclamer mon concours. Le lactoscope me permit de juger à l'instant."

Ich versäume nicht Herrn Kopp meinen besten Dank für die eben erwähnte Mittheilung auszusprechen. Unsere in Basel auf den Markt gebrachten Milchen würden auch ungefähr den Grad 35 zeigen, wenn sie nicht verfälscht sind.

Das Donné'sche Instrument stammt aus dem Jahre 1843 und heute noch sprechen sich eine Reihe von Experimentatoren ähnlich wie Prof. Kopp aus. Allerdings zeigt das Lactoscope nicht an, ob die Menge der Butterkügelchen durch Abrahmen oder durch Wasserzusatz verringert wor-

den ist. Eine sehr fettreiche und mit Wasser verdünnte Milch verhält sich hier nicht anders als eine theilweise abgerahmte und nicht mit Wasser versetzte Milch. Wenn eine Milch sehr reich an Fett war, so übersieht die Donné'sche Methode nach deren Verdünnung mit Wasser nicht unbedeutende Mengen dieses corpus delicti. Wenn aber auch die Fälschung in solchen Fällen, wo die Milch an und für sich sehr gut war, durchschlüpfen mag, so unterscheidet doch wenigstens das Instrument das wirklich Schlechte vom Guten. So weit sind wir auf diesem Gebiete der Nahrungsmittelpolizei überhaupt noch nicht gekommen, dass wir feinere Nüancen der Fälschung zu entdecken vermögen; ich kenne wenigstens kein Mittel 4, ja selbst 6 Prozente absichtlich zugesetztes Wasser mit Sicherheit nachzuweisen, wenn nicht vergleichende Versuche mit der verfälschten und mit der vor unseren Augen gemolkenen Milch angestellt werden können.

Das Instrument behält so lange seinen praktischen Werth für die Milchpolizei bei, bis ein Mittel aufgefunden sein wird, um die Undurchsichtigkeit der Milch zu erhöhen, ohne deren Geschmack und Geruch zu verändern oder das sonst leicht erkannt werden kann, ein Umstand, welcher mir wenigstens keine Besorgniss für baldige Unbrauchbarkeit des Lactoscopes einflösst.

Ich komme nun zur Prüfung der Milch mittelst des spezifischen Gewichtes und der Rahmmenge.

Schon seit längerer Zeit hat man in den Käsereien sogenannte Milchwaagen verschiedener Construction, daneben sogenannte Rahmmesser angewandt. Auch bei der Polizei der verschiedensten Staaten finden sich solche Instrumente eingebürgert.

Am meisten Eingang hat die von Mechanikus Dörffel in Berlin construirte Milchwaage gefunden, ein Aräometer, dessen Scala 2″ lang ist, dessen Nullpunkt die Stellung in Wasser von 12½ Grad Reaumur angiebt, und dessen oberster Punkt 20 für gute unabgerahmte Milch gilt. Zwischen 0 und 20 sind 20 gleich grosse Grade Halbabgerahmte Milch, wie wir in Basel zu geniessen bekommen, zeigt nach Dörffel 17 Grade bei 12½ Grad Reaumür. Die Dörffel'sche Milchwaage ist ein in Deutschland ziemlich allgemein und auch bei uns eingeführtes Instrument, welches für die praktische Milchpolizei auch heute noch zu empfehlen ist, handelt es sich doch leider meist um gröbere Fälschungen, um Zusätze von zehn und mehr Prozenten Wasser und um starkes Abrahmen Um die Nachweisung dieser groben Fälschungen handelt es sich bei der Polizei, um die weitere Untersuchung mittelst feinerer Mittel beim wissenschaftlichen Experten, der in zweifelhaften Fällen zu Rathe gezogen wird.

Ein anderes Instrument, welches direkt die spezifischen Gewichte bei der jeweiligen Temperatur der Milch angibt ist der Lactodensimeter von Quevenne, welcher nun sozusagen in ganz Frankreich, in dessen grösseren Städten. namentlich aber auch in Paris von der Polizeibehörde zur Untersuchung der Milch angewandt wird. Dr. Chr. Müller in Bern, dem wir viel für die praktische Untersuchung der Milch verdanken, hat es einer einlässlichen Prüfung unterworfen, welche zur Folge hatte, dass er dasselbe in seiner bekannten Schrift: „Anleitung zur Prüfung der Kuhmilch" lebhaft empfehlen konnte, so dass wir jetzt fast in jeder Käserei der Schweiz dieses Instrument antreffen.

Quevenne hatte den Lactodensimeter anno 1842 in einer Schrift: „Instruction pour l'usage du lactodensimètre suivie d'une notice sur le lait" beschrieben. Es ist eine Senkwage aus Glas mit einer Scala von Papier. Auf der rechten Seite der Scala stehen die Worte: „nicht abge-

rahmt", auf der linken das Wort „abgerahmt". Die Zahlen der Scala bedeuten die spezifischen Gewichte bei der Temperatur der Milch, bei welcher man das Jnstrument eingetaucht hat. Bei der Prüfung unabgerahmter Milch liest man die Zahlen auf der rechten Seite der Scala ab; nach Quevenne und Müller ist eine Milch als unverfälscht zu betrachten wenn das Instrument nicht tiefer als bis 29 und nicht weniger als bis 33 der Scala rechts einsinkt.

Bei abgerahmter Milch hat man es mit einer schwerer gewordenen Flüssigkeit zu thun, so dass das Instrument in reiner abgerahmter Milch nach Quevenne und Müller bis innerhalb den Grenzen 33 und 37 der Scala links einsinkt.

Die Zahlen bedeuten direct die spezifischen Gewichte. 29 bedeutet das spezifische Gewicht 1.029, 37 bedeutet 1,037 etc Diese spezifischen Gewichte muss man natürlich auf die Normaltemperatur von 15^0 Celsius oder $12^1/_2{}^0$ Reaumür berechnen um Vergleichungen der einzelnen Milchen anstellen zu können, wesshalb denn auch jedem im Handel vorkommenden gekauften Instrumente eine Correctionstabelle nebst Gebrauchsanweisung beigegeben wird.

Die Dichtigkeit der Milch findet man auf solche Art allerdings nicht mit wissenschaftlicher Schärfe, denn zuerst müsste durch Erwärmen auf dem Wasserbade die beim Melken aufgenommene Luft ausgetrieben werden, was für die Praxis zu umständlich ist. Uebrigens ist die Differenz eine sehr geringe, und beträgt nur einen halben Grad der Scala.

Seit mehreren Jahren hatte ich in meiner amtlichen Stellung vielfache Gelegenheit den practischen Werth dieses Instrumentes zu prüfen. Dabei bin ich zur Ueberzeugung gelangt, dass durch diese Bestimmungsweise des spezifischen Gewichtes mit Berücksichtigung der Temperatur der Milch, in zweifelhaften Fällen verbunden mit der Rahm-

bestimmung Resultate erhalten werden, welche genügen, um den Experten dem Richter gegenüb sicheren Urtheil zu leiten. *Ich hebe aber ausd Werth der Rahmbestimmung für gewisse Fälle her* die Milch sehr butterreich ist, so sind ziemlich sätze von Wasser nicht entdeckbar, weder mit densimeter noch mit irgend einem Aräometer. Milch sehr reich an Käsestoff oder Zucker wa halb ein ziemlich hohes spezifisches Gewicht h kleinere Wasserzusätze auch nicht entdeckba dann im Gegentheil das möglicherweise auff spezifische Gewicht in die normalen Grenzen l ein Milchhändler die Milch durch Abrahmen s macht, so kann er sie durch Zusatz von Wa auf das ursprüngliche normale spezifische Gewi Eine Milchfälchung vermag sonach eine ande quiren, so dass das Aräometer keine von beide In solchen Fällen muss man eine zweite Ope nehmen, welche ebenso einfach wie die erste die Rahmbestimmung, wozu Chevallier das soge mometer vorgeschlagen hat.

Das Crêmometer ist eine cylindrische am offene Röhre, welche eine Milchschicht von de fasst, welche sich nach langer Erfahrung als di hafteste für das schnelle Abrahmen herausgest diesem Cylinder stellt man die Milch währe zwanzig Stunden auf, und liest alsdann die Rah

Absolute Genauigkeit hat diese Methode d stimmung nicht, da aus mit Wasser verdünnte Rahm lockerer und folglich in höherer Schichte, a ler als aus normaler Milch sich abscheidet. Ich ha anderen ausgesprochene Thatsache schon öfters zu Gelegenheit gehabt. Ferner steigen in der Ruh seren Milchkügelchen zuerst an die Oberfläch

im Verhältnisse zur Masse eine geringere Oberfläche darbieten und daher weniger durch Adhæsion in der Milchflüssigkeit zurückgehalten werden. Kleine Milchkügelchen sind noch nach vielen Tagen im Serum suspendirt.

Für den Theoretiker, für wissenschaftliche Zwecke, bleibt nur eine einzige Methode empfehlenswerth, die ausführliche chemische Analyse. die directe Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile. In der Hand des Praktikers leistet aber das Lactodensimeter in Verbindung mit dem Crêmometer vorzügliche Dienste.

Das Lactodensimeter allein klagt aber da mit Gewissheit an, wo nur Abrahmen sattgefunden hat; von 1034 aufwärts ist die Milch abgerahmt. Dieser Satz gilt aber nur dann, wenn die Milch von mehreren Kühen herstammt; bei der Milch einzelner Kühe hat man schon das spezifische Gewicht 1.041 beobachtet. Das spezifische Gewicht steigt natürlicherweise sobald das Milchquantum fällt, wenn das Thier dem Trockenstehen nahe kommt. Alle Kühe eines Stalles sind aber nie dem Trockenstehen nahe, das wiederspräche einer rationellen Wirthschaftsweise

Die Erfahrung, dass für die Milch ganzer Stallungen eine scharf abgeschnittene Grenze des spezifischen Gewichtes existiert, wurde zuerst von Bouchardat und Quevenne gemacht und hernach durch diejenigen bestätiget, welche sich viel mit Milchuntersuchungen beschäftiget haben. So z. B. fand Herr Dr. Chr. Müller in Bern, welchem eine langjährige Erfahrung zur Seite steht, dass Milch von 1.035 spezifischem Gewichte theilweise abgerahmte Milch ist.

Es wurde von verschiedener Seite hevorgehoben, dass das spezifische Gewicht, auf welches sich diese Probeweise stützt, eine wechselnde Grösse sei, dass man daraus also keinen Schluss ziehen könne. Niemand wird das bestreiten wenn von der Milch einzelner Kühe die Rede ist. Simon (med. Chemie) giebt ein spezifisches Gewicht

Chemie, Bd. 84 pag. 157. Man lässt gl her gereinigten weissen Sand von einige Stein fallen, damit die bloss verkohlten vollständig verbrennen. Mit diesem Sar frei, ohne Glastrichter aufgehangenes Pa ches man nach dem Trocknen bei 110° C rauf benetzt man den Sand mit 10 Cubik welche von den obersten Schichten ei Während fünf Stunden kann die Milch vo nen, da die ganze Oberfläche des Papier gesetzt ist.

Haidlen empfiehlt der Milch ein Fünft bei 100° C. getrockneten Gypses zuzusetz Temperatur getrocknet verwandelt er sic nimmt aus der Milch Crystallwasser auf) trocknen. Wicke empfahl schwefelsaure

Ich kann diese Zusätze desshalb nicl man doch gewöhnlich mit der Extract- a bestimmung verknüpft; nun werden aber s felsaure Kalk als auch der schwefelsaure l mit den kohlenreichen organischen Stof metallen reducirt, wodurch ein Gewich welcher die Aschenmenge geringer ersch wirklich ist.

Am besten ist sicher der gereinigte besser farbloses Quarzpulver. Zur Rein wird derselbe mit Salzsäure ausgekocht, s Annalen, April 1857, pag. 60.

Als letztes Wort über die chemisc Gütebestimmung der Milch erwähne ich versucht hat die Wassermenge direct zu stand der Hydrolactometer von Zenneck, in einem Cylinder abmisst, mit einigen T Salzsäure versetzt, erwärmt, und die Molk

Tab. 2 Milchen von 12 Kühen in Beinwyl, 17 Proben.

Grenzen des spezifischen Gewichtes 1.0281—1.0338.

Grade am Lactodensimeter:

sechsmal zwischen 29 und 30,
elfmal zwischen 30 und 34.

Tab. 3 a und 3 b. Milchen von 8 Kühen auf Beuggenweide, 47 Proben.

Grenzen des spezifischen Gewichtes 1.0274—1.0324.

Grade am Lactodensimeter:

siebenmal unter 29,
fünfzehnmal zwischen 29 und 30,
fünfundzwanzigmal zwischen 30 und 34.

Tab. 4. Milchen von 9 Kühen auf Grosstannen, 18 Proben.

Grenzen des spezifischen Gewichtes 1.0279—1.035.

Grade am Lactodensimeter:

sechsmal unter 29,
sechsmal zwischen 29 und 30,
fünfmal zwischen 30 und 34,
einmal über 34.

Tab. 5. Milchen von 6 Kühen auf Bäckenweide, 6 Proben.

Grenzen des spezifischen Gewichtes 1.0285—1.031.

Grade am Lactodensimeter:

einmal unter 29,
zweimal zwischen 29 und 30,
dreimal zwischen 30 und 31.

änderte das Donné'sche Verfahren ab, Feser verbesserte den Vogel'schen Apparat. (Siehe Feser: Werth der Milchproben).

Donné reichte seine Abhandlung der Pariser Academie ein und wir finden einen Bericht der zur Prüfung aufgestellten Commission in den Comptes rendus T. 17, pag. 585.

Das Donné'sche Lactoscope in seiner ursprünglichen Form besteht aus zwei in einander verschiebbaren, an beiden Enden mit Glasplatten geschlossenen Röhren. Zwischen beide bringt man die zu untersuchende Milch, wornach man die bewegliche Röhre soweit in die andere hineinschiebt bis die Milchschicht zwischen beiden Gläsern eine solche Dicke hat, dass man die vor dem einen Glase aufgestellte Kerzenflamme eben noch sieht. Je geringer in diesem Momente die Entfernung der beiden Gläser, je dünner sonach die Milchschicht ist, desto mehr Butterkügelchen enthält die Milch. Die zwei Cylinder laufen auf einem feinen Schraubengange in einander, so dass die Eintheilung auf dem Umfange der beweglichen Röhre sehr kleine Distanzen zu schätzen erlaubt. Der Umfang ist in 50 Theile getheilt. Die Kerze wird ein Meter vom Auge entfernt aufgestellt.

Ich selbst habe mit diesem Instrumente noch zu wenige Versuche angestellt um selbst ein Urtheil darüber fällen zu können, das Urtheil anderer lautet günstig. Feser macht jedoch darauf aufmerksam, dass stets in einem dunklen Zimmer gearbeitet werden müsse, um übereinstimmende Resultate mit ein und derselben Milch zu erhalten, was ich bestätigen kann. Ich verweise auf Fesers sehr interessante oben erwähnte Schrift, worin auch die Abänderungen Vogel's und Feser's beschrieben sind. [1])

---

[1] Auch hier zeigte sich an verschiedenen Tagen, bei verschiedenen Tagesstunden, je nach der Helle, bei ein und derselben Milch die grösste Verschiedenheit in der Zahl der Cubikcentimeter, welche

siehe Journal f. pract. Chemie Band 84, 1861, S. 145: „Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Milch kann allein wenig lehren, da die Milch eine Auflösung von Stoffen ist, die zum Theil schwerer als Wasser sind, worin die Rahmkügelchen von geringerem spezifischem Gewichte als Wasser suspendirt sind, so dass eine entrahmte und mit Wasser verdünnte Milch dasselbe spezifische Gewicht haben kann wie eine an Rahm reiche und nicht mit Wasser verfälschte Milch".

Ich stimme mit Baumhauer überein, dass in einem solchen Falle das Aräometer ohne Crêmometer nichts lehrt. Dieser Fall kommt namentlich an den Orten vor, wo durchweg ganze Milch auf den Markt kommen soll, wie es bei uns in der Schweiz manchenorts der Fall ist. Für solche Orte ist das Lactoscop Donné's sehr anzuempfehlen; es entscheidet sehr schnell.

Baumhauer sagt ferner, dass der Ausdehnungscœfficient der Milch unbekannt sei, dass desshalb auf die Temperaturcorrectionstabellen wenig Werth zu legen sei; das Verhältniss zwischen den aufgelösten Stoffen sei sehr verschieden; man müsse stets bei derselben Temperatur untersuchen. *Ich* halte dafür, dass die von Quevenne und Müller vorgeschlagenen Correctionen für die Praxis genügend genaue Resultate liefern, handelt es sich doch wie schon erwähnt gewöhnlich um gröbere Fälschungen. Am besten ist es allerdings, man untersuche *womöglich* bei der Temperatur von $12^1/_2{}^0$ R. oder 15^0 C.

Ich gestehe, dass ich durch meine Erfahrungen zur Ueberzeugung gelangt bin, es *könne* eine Milch des Handels, welche 29 zieht schon mit 4—6 und mehr Wasser verfälscht sein, doch fehlen uns in einem solchen Falle die genügenden Beweisgründe und sind wir genöthiget die Rahmbestimmung vorzunehmen. Besser ist es unstreitig unter 100 Fällen der Fälschung zehn passiren zu lassen,

als ein einziges Mal den Unschuldigen der Strafe zu überliefern. Der gerichtliche Experte hat die Pflicht sein Urtheil auf der Goldwaage zu wägen.

Kann nun der Richter auf den Ausspruch des Experten welcher, sich auf die Erfahrungen einer Reihe von Experimentatoren stützend, die Grenzen 29 und 34 für das spezifische Gewicht der normalen unabgerahmten Milch annimmt, mit gutem Vertrauen sein richterliches Urtheil gründen? Liesse sich nicht vielleicht irgend ein Umstand hervorholen um am Beweisgrunde des Experten zu rütteln? Ich glaube nicht, kann doch eine Verminderung des spezifischen Gewichtes, z. B. auf 1.028, nur von zwei Ursachen herkommen, entweder vom Zusatze des leichtern Wassers oder irgend eines anderen leichteren Körpers. Was die letztere Möglichkeit anbetrifft, so giebt es wohl ausser Rahm keine zweite Substanz, deren Zusatz denkbar wäre, der Rahm selbst ist aber theuer, und überdiess hat Bouchardat gefunden, dass, als er Milch mit der Hälfte des in ihr enthaltenen Rahmes vermischte, ihr spezifisches Gewicht nurauf 1.0295 sank.

Man könnte das Bedenken tragen, es möchten die Milchverkäufer kein Wasser mehr zusetzen, weil sie ertappt werden, das heisst weil eine strengere Untersuchung ihrer Fabrikate stattfindet, sie möchten aber wohl beginnen Mischungen mit anderen Stoffen zu machen, wobei sie selbst ein Aräometer zu Hülfe zögen, so dass die Milch den Forderungen dieses jedenfalles genügen würde. Solche Künsteleien wollen wir getrost erwarten. Man hat schon seit längerer Zeit an alle möglichen Zusatzmittel gedacht und Dr. Pappenheim hat nachgewiesen, dass alle Zusatzmittel, welche versucht werden könnten, bis auf eine Lösung von Milchzucker, schon durch Geruch, Geschmack oder Farbe sich verrathen. Auch er hält die aräometrischen Milchproben für ein gutes praktisches Mittel um die Milch-

verdünnungen nachzuweisen (siehe Archiv der deutschen Medicinalgesetzgebung etc., 1857, S. 46.)

Wie steht es mit dem spezifischen Gewichte der reinen abgerahmten sogenannten blauen Milch, finden wir für solche auch bestimmte Grenzen des spezifischen Gewichtes, um darauf Schlüsse gründen zu können? Nach Müller fällt das spezifische Gewicht reiner blauer Milch zwischen 1,0325 und 1,0365.

Bei meinen Untersuchungen haben sich in den Fällen, wo ich selbst melken sah, die folgenden Resultate herausgestellt.

Siehe Tabelle 1, 16 Proben.

Grenzen: 30,6—40, 8 Grade am Lactodensimeter bei der Normaltemperatur.

Zwei Mal unter 32,5,
Sechs Mal über 36,5, davon zwei Mal 40 und mehr.
Acht Mal zwischen 32,5 und 36,5.

Siehe Tabelle 2, 18 Proben.

Grenzen: 29,8 und 41, 4,

Drei Mal unter 32,5,
Drei Mal über 36,5, davon
Zwölf Mal zwischen 32,5 und 36,5.

Siehe Tabelle 3 a und b, 39 Proben

Grenzen 31,8 und 37,

Fünf Mal unter 32,5.
Zwei Mal über 36,5.
Zweiunddreissig Mal zwischen 32,5 und 36,5.

Siehe Tabelle 4, 8 Proben.
Grenzen 32,1 und 39,5.
Ein Mal unter 32,5.
Ein Mal über 36,5.
Sechs Mal zwischen 32,5 und 36,5.

Siehe Tabelle 5, 6 Proben.
Grenzen 32,2 und 33,6.
Ein Mal unter 32,5.
Fünf Mal zwischen 32,5 und 36,5.

In den 87 Fällen waren die Grenzen des spezifischen Gewichtes reiner abgerahmter Milch = 1,0298 und 1,0414, die Grade am Lactodensimeter bei der Normaltemperatur, nämlich 29,8 und 41,4.

Für die abgerahmte Milch ganzer Stallungen, wo ich selbst melken sah (siehe Tab. 7), fand ich die engeren Grenzen 32,2 und 39,9.

Meine bisherigen Versuche ergaben mir also Resultate welche mit denjenigen von Dr. Müller mit Bezug auf die Minimalgrenze übereinstimmen. Ich bemerke, dass ich alle Milchen im Keller des Laboratoriums während 24 Stunden stehen liess, dann den Rahm abhob, das Lactodensimeter einsenkte und den abgelesenen Grad nach Müller's Correctionstabelle auf die Normaltemperatur berechnet habe.

Herr Sanitäts-Commissär Fischer stellte auf meinen Wunsch hin Proben mit der abgerahmten Milch von sechs Kühen seines Stalles an, wobei sich folgende Resultate ergeben haben:

Milchen einzelner Kühe.

Milch von Kuh Nr.	Datum	Bemerkungen.	Grade am Lactodensimeter nach dem Abrahmen bei der Normaltemperatur.	Polizeiwaage.
	1866			
I	10. September	*vor 3 Wochen gekalbt*	35,6	$19^3/_{4}$° bei 13° C.
II	11. „	*vor 7 Monaten gekalbt*	36,6	$19^3/_4$ „ 13 „
III	12. „	*vor 3 Monaten gekalbt*	35,5	20 „ $12^1/_2$ „
IV	13. „	*vor 12 Monaten gekalbt*	35,9	$19^1/_2$ „ $12^1/_2$ „
V	14. „	*vor 12 Monaten gekalbt*	36,4	20 „ 12 „
VI	15 „	*vor 2 Monaten gekalbt*	37,4	21 „ 12 „
	Grenzen		**35,5—37,4**	

Gesammte Milch der sechs Kühe

Datum.	Grade am Lactodensimeter nach dem Abrahmen bei der Normaltemperatur.	Polizei
1866		
10. S.ptember	35,6	19½⁰ be:
11. "	33,8	18¼ "
12. "	35,5	19½ "
13. "	34,5	18¾ "
14. "	34,3	19 "
15. "	34,4	19 "

Grenzen 33,8—35,6.

Auch in diesen Fällen fällt das spezifisc nicht unter die Minimalgrenze von Dr. Müller.

—◆◇◆—

In allen Fällen, wo immer es mir mögli wo ich selbst melken sah, habe ich die Rah stimmt, und folgende Resultate erhalten. In 8: die Milch einzelner Kühe 5 bis 20 Volumpro: und zwar:

Ein einziges Mal nur	5	Volumproze
Ein Mal	7	"
Zwei Mal	7½	"
Sechs Mal	8	"
Vier Mal	9	"
Fünfundzwanzig Mal	10	"
Zwei Mal	10½	"
Sieben Mal	11	"

Ein Mal	11½	Volumprozente
Sechs Mal	12	"
Zwei Mal	12½	"
Zehn Mal	13	"
Vier Mal	14	"
Zwei Mal	14½	"
Ein Mal	15	"
Drei Mal	16	"
Zwei Mal	16½	"
Ein Mal	17	"
Ein Mal	18½	"
Ein Mal	19	"
Ein Mal	20	"

16,9 Prozent der Milchen gaben weniger als 10,
12 " mehr als 14½, und
59 " zwischen 10 und 14½ Volumprozente Rahm.

In 22 Fällen, wo ich den Rahmgehalt der Gesammtmilch ganzer Stallungen untersuchte, und wo ich selbst melken sah, fand ich als Grenzen 10 und 13½ Volumprozente, wie Sie aus Tabelle 7 ersehen mögen.

Sehr erwünscht war mir die Gelegenheit die Milch zu untersuchen, wie sie aus den Bauernhöfen in einige Käsereien des Kantons Baselland geliefert wird und auch Einsicht zu erlangen in die Erfahrungen, welche sich die dortigen Käser und die Commissionen der Käsegesellschaften über das Lactodensimeter erworben haben.

I. Auf Tabelle 8 a finden sich die Resultate einiger durch die Commission der Käsegesellschaft in Höllstein gemachten Beobachtungen verzeichnet.

Die Milch von 26 Milchlieferanten zog am Lactodensimeter auf die Normaltemperatur berechnet, mindestens

30,6; nur ein einziger Milchlieferant brachte M
Käserei, welche weniger, und zwar nur 26,5 G

Als die Commission sich in den Stall de
begeben hatte um selbst zu melken, und die Mi
und Stelle zu untersuchen, zog diese 33,8° bei
maltemperatur. Nach Quevenne's und Müller's A
spricht die Zahl 26,5 einer Fälschung mit min
Prozent Wasser. Die Probe im Stalle bewies ri
eine Fälschung stattgefunden hatte; der Milchli
litt auch ruhig die Bestrafung.

Drei an ebendemselben Tage in die Käserei a
Milchen zogen 36,7 und 35,7; als die Untersuch
drei Ställen vorgenommen wurde, zogen die b
Milchen, siehe Nr. 8, 10 und 22 auf Tabelle 8 a
35,7 und 34,3; Nr. 8 und 22 waren also, ehe
Käserei geliefert wurden, theilweise abgerahm
wodurch sie schwerer gemacht wurden.

Lasse ich diese 4 erwähnten Fälle bei Seit
die Milch von 23 ganzen Stallungen mindestens 3
stens 34,7.

Meine eigenen in ebenderselben Käserei
Beobachtungen (siehe Tabelle 8 b) entdeckten nich
als 9 verdächtige Fälle.

Leider ist mir nicht zur Kenntniss gekom
die auf mein Anrathen in den betreffenden Ställ
nommene Untersuchung ergeben hatte. Was die
Lieferanten Nr. 2 anbetrifft, so hatte ich nach blo
suche mit dem Lactodensimeter gar keinen Zwe
hier Wasser zugesetzt worden war.

Was aber die Milchen 3, 8, 9, 14, 19, 20,
anbetrifft, so müsste zuerst eine Bestimmung d
menge und des spezifischen Gewichtes nach de
men vorgenommen werden.

Sehr butterreiche Milchen zeigen hie und da ein geringeres spezifisches Gewicht, namentlich wenn sie bloss von 2 oder 3 Kühen herstammen, wie es hier meist der Fall war.

Den Commissionen der Käsegesellschaften kann ich nicht genug anempfehlen die Controlluntersuchung in den Ställen vorzunehmen. Gerade in Fällen wie die eben erwähnten leistet auch das Donné'sche Lactoscop gute Dienste.

Das Extract betrug in 7 Fällen 126,749 – 149,824 gramme pro Liter, die Asche 2,223 bis 7,135, das Verhältniss der Aschen- zur Extractmenge war im Minimo 1 zu 18, 94, im Maximo 1 zu 64, 76.

II. Meine auf Tabelle 9 verzeichneten in der Käserei Zyfen gemachten Beobachtungen sind kurz zusammengestellt folgende:

Von 30 Milchen ganzer Stallungen zogen am Lactodensimeter 21 innerhalb der normalen Grenzen; das niederste spezifische Gewicht war 1,0291, das höchste 1,032.

5 Milchen zogen mehr als 28, aber weniger als 29, mussten demnach als verdächtig erscheinen; als sie jedoch abgerahmt wieder untersucht wurden, fiel nun das spezifische Gewicht innerhalb der Grenzen für reine abgerahmte blaue Milch.

Milch Nr. 7 zog unabgerahmt nur 27,6 Grade, was nach Quevenne und Müller einer Fälschung mit 10 % Wasser entspricht, abgerahmt nur 29,9, was nach Chr. Müller ebenfalls 10 % Wasser entspricht. Für Milch Nr. 32 gilt ebendasselbe Hieraus ersehen wir die Wichtigkeit der Untersuchung der blauen Milch auf das spezifische Gewicht, wie Chr. Müller vorgeschlagen hat. Als die Milch Nr. 32 durch die Commission der Käsegesellschaft im Stalle untersucht wurde, zog sie unabgerahmt 30,4, abgerahmt 32,8 Grade, so dass die Fälschung der in die Käserei gelieferten Parthie deutlich erwiesen war.

III. Von 36 Milchen, welche ich in der Käserei zu Bubendorf, siehe Tabelle 10, untersucht habe, besassen 33 ein spezifisches Gewicht das in die normalen Grenzen fiel; drei hingegen zogen nur 28,5; es fehlt hier leider sowohl der Versuch mit dem Crêmometer als auch der mit dem Lactodensimeter in der abgerahmten Milch.

Es wäre von hohem Interesse für Theorie und Praxis, wenn sowohl die Tit. Commissionen der Käsegesellschaften als auch die Herren Käser, denen ja die beste Gelegenheit geboten ist, eine *möglichst grosse* Zahl von Untersuchungen der Milch ganzer Stallungen vornehmen würden. Dabei ist es jedoch vor Allem nothwendig, dass der Untersuchende selbst beim Melken zugegen ist, um die vollständige Gewissheit zu besitzen, dass die untersuchte Milch wirklich reine und frische Milch ist. Zur Veröffentlichung grösserer Versuchsreihen würde sich, meiner Meinung nach, die schweizerische landwirthschaftliche Zeitschrift ganz besonders eignen.

Möchte diese Anregung Anklang bei recht vielen finden!

Folgende Operationen wären von ganz besonderem Interesse:

1) Prüfung der frischen Milch mit den Reagenspapieren und zwar:
   a) mit blauem Lacmuspapier,
   b) mit rothem Lacmuspapier,
   c) mit Curcumapapier.

   Alle drei müssen so bereitet sein, dass sie eine möglichst grosse Empfindlichkeit besitzen.

   Sie können in jeder Apotheke erhalten werden.
2) Prüfung der frischen Milch mit dem Lactodensimeter und Beobachtung der Temperatur.

   (Angabe ob Celsius- oder Reaumurgrade.)
3) Aufstellen der frischen Milch im Crêmometer, während 24 Stunden, dann Ablesen der Rahmprozente.

4) Prüfung der abgerahmten Milch mit blauem Lacmuspapier, (ob dieses sich röthet).
5) Prüfung der abgerahmten Milch mit dem Lactodensimeter und Beobachtung der Temperatur.

Ich erlaube mir schliesslich auf diejenige Milch aufmerksam zu machen, welche wir hier in Basel zu geniessen bekommen, indem ich durch meine amtliche Stellung sehr oft in den Fall komme, Milchuntersuchungen vorzunehmen und darüber dem Tit. Marktamte Bericht zu erstatten. Namentlich im letzten Jahre habe ich eine grössere Versuchsreihe angestellt. Ich benütze diesen Anlass um Herrn Polizeiwachtmeister Aerni meinen aufrichtigen Dank und meine Anerkennung auszusprechen für den Eifer und die exemplarische Pünktlichkeit, mit welcher derselbe den nicht minder wichtigen polizeilichen Theil der Arbeit besorgt hat. Derselbe erhob die Milch sowohl an den Thoren als auch in den Milchhandlungen der Stadt, und prüfte alle Milchen, und zwar den Inhalt jeden Milchgefässes, auf die Grade an der Polizeiwaage und auf die Temperatur. Was den Werth dieses Instrumentes anbetrifft, so ist darüber dasselbe wie beim Lactodensimeter zu sagen. Die Resultate meiner Untersuchung der Basler Handelsmilch finden sich auf den Tabellen 11 (a bis f) verzeichnet.

Die auf unseren Markt gebrachte Milch ist von sehr verschiedener Qualität.

Die, welche von in der Nähe der Stadt befindlichen Stallungen kömmt, soll, wenn unverfälscht, nicht vollständig halbabgerahmt sein, sondern mehr als die Hälfte der durchschnittlich in der *ganzen* Gesammtmilch mehrerer Kühe enthaltenen

Rahmmenge besitzen. Da bei uns wie anderswo kei milch in die Stadt geführt wird, so wird dieselt anderen Morgen früh im Milchkeller aufgestellt; sie abgerahmt und mit der frischen Morgenmilch Da die Abendmilch nur etwa 10—12 Stunden war, so muss ein Theil der Butter darin zurücl sein. Ist der Milchverkäufer redlich, so ist eine Weise hergestellte *sogenannte* halbabgerahmte Mil hin noch ganz gute Milch, wie man sie in de Städten trinkt.

Es kommt jedoch hie und da, namentlich in teren Jahreszeiten, wo ein Sauerwerden wenig fürchten ist, vor, dass die Morgenmilch von *heute* b früh aufgestellt und alsdann, mit der heutigen Morgen früh aufgestellten Abendmilch vermisch Stadt geführt wird. Eine solche Milch enthält nur noch eine sehr geringe Menge Butter, etwa 3 vielleicht noch weniger. Der Verkäufer solcher Mi nicht minder bestraft werden als jener, welcher s halbabgerahmte mit Wasser gemischt hat. Wohl auch am ehesten in solchen Fällen ein Zusatz um die während der längeren Zeit des Aufstel bildende Säure wieder abzustumpfen.

Die aus grosser Entfernung per Achse in geführte Milch ist sehr oft beinahe ganz abgerahn Wenn nämlich die Abendmilch von *heute* bis um des Nachts, wo der Küher die Fahrt in die Sta aufgestellt wird, so scheidet sich in den 8 bis 9 ein grosser Theil des Rahmes aus; wenn dann di abgerahmte Abendmilch mit der Morgenmilch, eben *heute*, welche in den 20 bis 21 Stunden beinahe al verloren hat, vermischt wird, so resultirt eine sehr arme Milch. Und diese wird in die Stadt g

Von besserer Qualität sollte die Milch ebenso entfernter Stallungen sein, welche aber aus der Mischung der theilweise abgerahmten Abendmilch von heute und der Frühmilch von Morgen hervorgeht und per Eisenbahn wenige Stunden nachher in die Stadt gelangen kann. Meist aber werden die Abendmilch von heute bis Morgen Nachmittag und die Frühmilch von morgen bis zu eben derselben Zeit aufgestellt, um dann mit einander gemischt als ziemlich abgerahmte Waare den Milchhandlungen Basels per Dampf zugeführt zu werden.

Abgesehen davon, dass das Abrahmen überall im Interesse der Milchproducenten geschieht, findet sich eben überall das nöthige Wasser zur sogenannten „Taufe der Milch“.*)

Es ist wirklich unerhört, in welchem Grade die Milchfälschung bei uns stattfindet; man muss sich glücklich schätzen eine, wenn auch butterarme, so doch nicht gewässerte Milch zu erhalten. Wie mir versichert worden ist lassen bereits eine Reihe von Haushaltungen ihren Bedarf an Milch von der Landschaft per Eisenbahn zuschicken; die dazu nöthige Blechkapsel wird täglich retour gesandt. Ein nachahmenswerthes Beispiel, um so mehr als diese Art des Kaufs nicht theurer zu stehen kömmt, bezahlt man doch bei uns für ganze unabgerahmte Milch *30* bis *40*, ja sogar *45* Centimes pro Maass. Die sogenannte halbabgerahmte Milch galt noch anno 1864 18 Cts., im Jahre 1865

*) In früheren Zeiten geschah es (vielleicht auch jetzt noch), dass man nach dem Melken unter Ausrufen der drei heiligen Namen etwas Wasser in die Milch spritzte, weil man den Aberglauben hatte, dass dadurch die Kühe vor Krankheit bewahrt würden. — Daher die Bezeichnung: „Taufe der Milch“. — Bei den paar Tropfen Wasser blieb es aber nicht; heutzutage setzt man lieber grössere Wassermassen zu. Möchte wohl diese Unsitte, wie manche andere, dem Aberglauben ihr ...hen verdanken?? — Unmöglich wäre es nicht. —

schon 20 bis 25 Cts. Diejenigen Fälle, wo n
verlangt werden, sind selten und dürfte gerade d
am meisten angewandt werden, frägt doch eine a
mutter nicht darnach, ob Wasser in der Milch is
begnügt sich stillschweigend mit dem schlechten
weil es wohlfeil ist.

*Je höher aber die Preise sind, welche die M
fordern, um so strenger sollte das Publikum in seinen
gen sein, und um so härter sollte die Behörde bestr*

Wenn auch die erste Ursache des so häufige
die Gewissenlosigkeit der Fälscher ist, so liegt
zweite in dem zu gelinden Bestrafen! Was ma
Fälscher eine mehrmalige Strafe mit Geld? er sc
Strafe bald wieder heraus, *durch den Zusatz v*
Anderorts werden die Namen veröffentlicht, v
hoffen, dass es hier in Zukunft auch geschehen

Ein Milchverkäufer, welcher 40 Maasse Mi
Stadt führt und unterwegs eine solche Wässerung
dass sich nun auf je 9 Theile Milch ein Theil Wa
findet, nimmt, wenn wir 25 Centimes Verkaufs
Maass annehmen, täglich einen Franken und zwöl
mehr ein für das Wasser, welches er einem Bru
nommen oder das ihm eine Freundeshand zuzus
wusst hat. *Im Jahre macht diese Mehreinnahme du
vierhundert und acht Franken und achtzig Centimes*
zwanzig Prozent zugesetztem Wasser wäre die
nahme Fr. 817. 60 Cent.

Chemie und Physik streben beständig nach M
Entdeckung der Fälschungen der Nahrungsmittel.
sich angestrengt dem Publikum ein Instrument in
zu geben um die Fälschung der Milch zu entd
jedem Hause findet sich eine Waage um Fleis
u. s. w. nachzuwägen; möchte sich doch auch
Hause eine Milchwaage vorfinden.

Ich habe mit ganz besonderer Vorliebe diesen Gegenstand vor unsere Gesellschaft gebracht An uns ist es den Laien über den Nährwerth der Milch aufzuklären, ihm auseinanderzusetzen, das durch alle die Fälschungen, namentlich auch durch die Wässerung ein Theil der Nährkraft ihr geraubt wird. Für den Armen, welcher sich aus Kartoffeln, Milch und Cichorie ernährt, für den hat das allerdings mehr Bedeutung als für den besser Bemittelten, welchem daneben noch eine Reihe anderer Nährmittel zu Gebote stehen.

Und, wenn der alte Schlendrian aufgehört hat, bei dem man im Stillen darüber klagt: „die Milch sei wässerig, sauer und anderes mehr", ohne sich dte Mühe zu nehmen, es mit der einfachen Milchwaage nachzuweisen, dann wird die Sanitätspolizei in ihren Bemühungen mehr Erfolg haben. Das wollen wir hoffen!

Ich habe aus der längeren Reihe von Untersuchungen während der Jahre 1865 und 1866 149 ausgewählt, und es lassen sich dieselben in sechs Klassen eintheilen.

1) Gute butterreiche Milch.

2) Unverfälschte sogenannte halbabgerahmte

3) mit bis zehn Prozenten Wasser verfälschte, und zwar:

a) Grade am Lactodensimeter bei der Normaltemperatur
   vor dem Abrahmen 29—33.
   nach dem Abrahmen unter 32,5.

b) Grade am Lactodensimeter bei der Normaltemperatur
   vor dem Abrahmen unter 29
   nach dem Abrahmen unter 32,5.

4) mit bis 20 Prozenten Wasser verfälschte

5) mit bis 30 " " "

mit bis 40 " " "

In der letzten Colonne der Tabellen 11 (a bis f) finden sich die Klassen angegeben, in welche die einzelnen Milchen unterzubringen sind.

Es gehören davon zu Klasse 1 : 18 Numeros
„ „ 2 : 9 „
„ „ 3 a : 38 „
„ „ 3 b : 58 „
„ „ 4 : 23 „
„ „ 5 : 1 „
„ „ 6 : 2 „

Ich stelle nun die Milchen der einzelnen Klassen zusammen:

I. Gute butterreiche Milch.

Numeros.	I. Rahm-prozentgehalt	II. Lactodensimeter vor dem Abrahmen bei der Normaltemperatur.	III. Lactodensimeter nach dem Abrahmen bei der Normaltemperatur.
7	10	31,5	32,7
13	9	29,6	33
19	10¾	31,2	33,8
32	11	29,9	32,3
33	10½	30,3	32,8
42	8	31,3	32,4
45	8	30,5	32,4
48	9	29,5	—
69	11½	30,5	33,2
83	9	30,6	33
131	11½	29,5	32,3
132	11	31,2	32,4
133	8	30,9	—
156	12	31,3	—
158	—	32,1	35,1
166	11	31,2	33,6
170	9	30,5	33
171	12½	29,4	—

Die Minimalgrenze für die Grade am Lactodensimeter bei der Normaltemperatur nach dem Abrahmen ist 32,3; stimmt also mit der von Dr. Chr. Müller für blaue Milch vorgeschlagenen überein.

Die Buttermenge ist eine befriedigende, und nur in 5 Fällen etwas geringer als die, welche ich bei meinen Versuchen, mit anerkannt reiner Milch ganzer Stallungen, siehe Tabelle 7, gefunden habe. Wenn ich auch die Ueberzeugung habe, dass in diesen 5 Fällen eine, wenn auch geringe, Abrahmung stattgefunden hatte, so muss ich doch als Experte, welcher mit scharfen Beweisen den Richter von der Richtigkeit seines Urtheiles zu überzeugen hat, diese Milchen als *ganze* bezeichnen. Anders verhält es sich mit der Klasse Nr. 2

---

2. Unverfälschte sogenannte halbabgerahmte Milch.

Nr.	I.	II.	III.	Nr.	I.	II.	III.
12	6	32,1	33,2	136	7	30	—
16	5	33,5	—	137	7¼	31,7	—
75	7	31,7	33 1	168	7	31,2	32,5
134	6½	30,9	—	174	6½	31,3	33
135	7¼	31	—				

Diese Milchen sind alle zum mindesten halbabgerahmt. Während sie unabgerahmt vielleicht nur 29 gezogen hätten, ziehen sie jetzt 31 und sogar 33; abgerahmt zogen die 4 untersuchten mindestens 32,5, also innerhalb der Grenze Chr. Müller's für blaue Milch.

---

3. a.

Nr.	I.	II.	III.	Nr.	I.	II.	III.
10	7	30,4	32,1	41	7	29,7	31,8
20	6½	31	32,1	44	8	29,4	31,8
21	7	31,1	32,1	46	8½	29,4	31,7
39	7	30,4	32,1	50	7	29	30,3
51	8	29,4	32	54	7	32	—
53	6½	30,9	32	70	7	28,9	—
172	6	30,4	32,1	76	8	29,8	30
1	6	29	30,6	81	8½	29,1	30,1
2	7	30,1	31,6	82	7¼	28,9	—
3	8	30,1	31,8	91	7	30,2	31,8
6	6	29,9	31	103	7½	29,5	31,3
8	6	30	30,8	108	9½	29	—
9	5	30,6	31,8	115	7¼	29,8	—
11	6½	30,1	31,8	117	7	30,6	—
18	5½	29,5	29,8	122	9	29,9	31½
25	6	29,4	30,1	126	6	28,9	29,8
26	8	29,4	29,9	127	7	32,3	31,9
35	8½	29,4	31,7	138	7	29	—
38	8	29,4	31,3	173	8	28.9	31,7

Unter diesen 38 Milchen befinden sich einige, welche, wenn man die scharfe Minimalgrenze von 32,5 Graden für blaue Milch annimmt, allerdings hierher gehören, welche aber der gerichtliche Experte zu seiner moralischen Befriedigung in die Klasse 2 stellen wird, es sind die zuerst aufgezählten 7 Numeros 10 bis 172, deren rahmfreie Milchflüssigkeit mindestens 32 zog, sonach ein spezifisches Gewicht besass, welches zwar nicht innerhalb der von Müller angenommenen Minimalgrenze, aber doch sehr nahe an derselben liegt. Die übrigen Milchen müssen nothwendig als nach dem theilweisen Abrahmen mit Wasser vermischt betrachtet werden; durch Wasserzusatz ist ihr durch theilweises Abrahmen erhöhtes spezifisches Gewicht wieder vermindert worden.

Da wo eine Milch nach dem Abrahmen weniger als 30 Grade bei der Normaltemperatur zieht darf der Experte herzhaft das Zeugniss unterschreiben: „*es ist die Milch abgerahmt und dann mit Wasser versetzt worden.*“

Bei Milchen, welche wie die nun folgenden unter 3 b sich verhalten, braucht man sich nicht lange zu besinnen.

Nr.	I.	II.	III.	Nr.	I.	II.	III.
4	9½	28,4	29,9	84	8½	27,4	29,9
5	7	28,4	30,3	85	7½	27,9	29,6
14	6	26,5	29,1	88	11	26,4	30,4
15	6	28,6	30,4	89	7½	28,2	31
23	9	27,3	29,8	90	7	28,3	30
24	6	28,4	29,6	92	6	27,4	29,4
29	8	28,4	29,9	93	6	28,3	—
34	6	27,4	29,7	100	9	28,3	—
36	8	27,7	29,6	101	9½	27,3	—
37	7	27,2	29,7	104	8	27,7	31
40	6	28,2	30	105	8	28	29½
43	7	28.2	30,3	106	8	28,4	31
47	7½	28.7	30,1	107	8½	28,7	30½
49	7	27,1	29,9	110	9½	28,6	31¼
52	8	27,9	—	111	7	26,7	—
57	6¼	27,2	—	113	9	26,7	—
58	9	28,2	30,4	116	9½	26,3	—
59	6½	28,2	29,9	121	8	28,8	—
64	8½	27,7	29	123	6	26,7	29,4
65	11	27,4	29,3	124	9	28,8	30
66	7	28,2	29,9	125	11	28,6	31
67	7	28,5	30	128	12	26,7	—
71	7	28	30,3	129	9½	28,3	30
72	8	28,4	30,7	130	7¼	28,5	30
73	9½	28,6	30,9	139	5½	27	—
74	6	26,6	29	142	6	26,5	—
77	9¼	27,6	30,6	155	—	27,6	26.7
78	9½	27.4	30,1	167	7	27,1	29,4
80	8	28,6	—	169	8	27,5	30,4

Diese Milchen ziehen am Lactodensimeter bei (
temperatur vor dem Abrahmen weniger als 29 u
demnach nach Quevenne 10 Prozente absichtlich
Wasser. *Um ja nicht missverstanden zu werden*
ich hier, dass es sich um Milch ganzer Stallungen

Es ist für den Experten sehr wichtig zu w
ches Quantum Milch der betreffende Händler au
brachte. Stammt die Milch nur von einer ei
oder von zwei (vielleicht auch von drei) Kü
könnte dieselbe in Folge pathologisch-physiolo
stände der Thiere bei der Probe gleich wie
Milch sich verhalten. Der Experte hat in seinen
hierauf aufmerksam zu machen. Das einzige I
um zu erfahren, ob die Milch einer einzelnen
zweier Kühe rein oder mit Wasser verfälscht w
dass man eine zweite Untersuchung im Stalle
nimmt.

Wenn wir die Reihe der Milchen unter
mustern, so fällt uns bei manchen derselben i
licher Rahmgehalt auf, wie z. B. bei Nr. 4, 23, 58,
78, 88, 100, 101, 110, 113, 116, 124, 125, 128, 1
9 und mehr Prozente Rahm am Crêmometer abl
rend das Urtheil des Lactodensimeters vor und
Abrahmen aufs schlagendste 10 Prozente Wass
Es sind dieses Beispiele dafür, dass das Crêmomete
Fällen, wo man es mit gewässerter Milch zu thun
los ist. Der Rahm scheidet sich so locker a
noch einmal so viel Raum einnimmt als eine gle
desselben bei einer guten Milch einnehmen w
hat also hier nur *einen* Anhaltspunkt nämlich die
Lactodensimeters, und zwar stimmt hier das I
Lactodensimeters *nach* mit dem *vor* dem Abrahm
Ein einziges Mal, bei Nr. 155, weichen die beid
von einander ab; das Instrument zeigt hier vor den

$^1/_{10}$, nach demselben $^2/_{10}$ Wasser an. In einem solchen Falle thut wohl der Experte am besten die niederste Zahl anzunehmen, wenn er auch moralisch überzeugt sein sollte, dass die Grade der Scala links ein der Wahrheit am nächsten liegendes Urtheil angeben.

Bei diesem Anlasse möchte ich diejenigen, welche Milchuntersuchungen vorzunehmen im Falle sind, bitten, diejenigen Fälle, wo der Lactodensimeter nach dem Abrahmen mehr Wasser als vor demselben, und umgekehrt, anzeigte, mitzutheilen.

Was nun die Milchen der Klasse Nr. 4 anbetrifft, nämlich:

Nr.	I.	II.	III.	Nr.	I.	II.	III.
17	3	24,8	—	63	8	25,3	28
22	9	25,2	27,8	68	7	25,2	28,4
27	6	27,2	28,1	79	8½	25,6	29,2
28	10	25,4	—	86	7	25,7	29,1
30	6	27,4	28,4	95	8½	25,3	—
31	8¾	26,4	28,2	97	8	25,4	—
55	9	24,4	27	99	8½	23,8	—
56	8½	23,3	25	102	8¼	25,2	—
60	—	24,3	—	114	9	25,6	—
61	6½	25,2	—	140	7½	25,8	—
62	8	25,7	25,9	141	14	25,2	—
				161	8	22,6	26,8

so enthalten dieselben 20 Prozente absichtlich zugesetztes Wasser. Bei Nr. 22, 55, 62, 63, 68, 79, 86 lautet das Urtheil des Lactodensimeters sowohl vor als nach dem Abrahmen auf 20 Prozente Wasser. Bei Nr. 27, 30 und 31 lautet das Urtheil Quevennes vor dem Abrahmen auf $^1/_{10}$, das Urtheil Müllers nach dem Abrahmen auf $^2/_{10}$; ich halte dafür, dass auch hier der Experte die kleinere Zahl wählen soll, ebenso bei Nr. 56. Nr. 161 steht vereinzelt da. Die übrigen Milchen sind während dem Abrahmen sauer ge-

worden, so dass der Rahm nicht abgelesen wei was leider namentlich bei mit Wasser verdünn sehr oft, selbst bei aller Vorsicht, zu geschehe

Auch hier bemerken wir Milchen mit 9 und zent Rahm, welcher aber viel lockerer als der Milch ausgeschiedene aussah.

Nr. 96, Klasse 5, enthält 30 Prozent Wa hier nur eine Fälschung mit Wasser stattgefunde diese Milch vor dem Wasserzusatze 10 Pro enthalten haben, die 7 Prozente lockeren Ral aber darauf hin, dass hier vor der Wässerung men stattgefunden hatte.

In Betreff der beiden Milchen Nr. 98 u Klasse 6, so enthielten dieselben nicht weni Prozente Wasser.

Herr Dr. Chr. Müller in Bern hat als der Wichtigkeit des spezifischen Gewichtes der a Milch für die Milchpolizei aufmerksam gemach ihm aufgestellte Minimalgrenze für unverfälscht Handels fand ich bei allen meinen Versuchen, obigen Resultaten ersehen, bestätiget. Ich möcht gerichtlichen Experten statt *32,5* die Grenze *32* Die Milch, welche in abgerahmtem Zustande 32 zieht, ist unstreitig mit Wasser vermischt

Erst durch Feststellung einer Minimalgrenz rahmte Handelsmilch hat Quevenne's Instrument *baren* Werth für die Praxis erlangt. Allerding das Resultat erst nach 24 Stunden, doch ist es frühe genug *zu bestrafen.*

Schliesslich erwähne ich noch einer B welche mir Beachtung zu verdienen scheint Di Haushaltung verwendete Milch besass währen Tagen einen sonderbaren eckelerregenden Ges beim Aufkochen einen üblen Geruch, so dass n

nichts mehr davon geniessen wollten. Auch mir widerstund dieselbe. Als ich 100 Cubikcentimeter derselben auf dem Wasserbade verdampfte, entwickelte sich daraus ein starker Geruch nach Urin, so dass das Laboratorium auffallend hiernach roch. Da meine Nachforschungen ergaben, dass die Milch nicht verunreiniget worden war, so kann ich mir erwähnte Eigenschaft nur durch einen krankhaften Zustand des Thieres oder durch das Futter erklären. Ich werde nicht versäumen die erste Gelegenheit zu benützen, um der Sache näher nachzuspüren; vorläufig muss ich mich damit begnügen darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Scala des Lactodensimeters.

Abgerahmte blaue Milch.

Nach Chr. Müller.

Grade	16,2	bis	19,5	entsprechen	50%	Wasser.
„	19,5	„	22,8	„	40%	„
„	22,8	„	26	„	30%	„
„	26	„	29,2	„	20%	„
„	29,2	„	32,5	„	10%	„

14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42

Milch des Handels.

Nach Quevenne.

Grade	14	bis	17	entsprechen	50%	Wasser.
„	17	„	20	„	40%	„
„	20	„	23	„	30%	„
„	23	„	26	„	20%	„
„	26	„	29	„	10%	„

GEOLOGIE.

Geologische und palæontologische Not

Von Hrn. Rathshr. Peter Merian.

(Den 20. Juni 1866.)

1. **Erratische Blöcke**, mehrentheils
Dimensionen, finden sich im Kanton Basel bek
bis an der Nordseite des zweiten südlichen
Jurakette, mehr im Norden gegen Basel zu, w
mehr angetroffen.

Bei den durch die Wasserversorgung in di
jahr veranlassten Nachgrabungen ist indess in
ablagerungen am rechten Rheinufer vor dem
Rheinlust (oberer Rheinweg Nr. 96) in Kleinbas
von sehr beträchtlicher Grösse angetroffen w
nur zum Theil entblösst worden ist. Derselbe
einem schwärzlichen splittrigen Kalkstein, in w
Lehrer **Friedr. Becker** sehr deutliche To
Bruchstücke von Belemniten aufgefunden hat.
ist offenbar alpinischer Neocomien, wie er z.
Interlaken, am Ufer des Brienzer See's, anste
dem aber, in ganz ähnlicher Beschaffenheit län
penkette an vielen Orten vorkömmt. Der Bloc
nach von den Alpen hergebracht worden.

Mehr abwärts liegt hinter der Klybeck, zwischen Basel und Kleinhüningen, ein eckiger Block von etwa 5 Fuss Länge und 3 Fuss Breite im Rheinbette, unfern vom rechten Ufer, zu welchem man bei niedrigem Wasserstande trockenen Fusses gelangen kann, und der uns schon seit längerer Zeit bekannt ist. Er besteht aus einem schwarzen, von Kalkspathadern durchzogenen Kalkstein von muschligem Bruch, übereinstimmend mit dem sogenannten Hochgebirgskalkstein. Da indess keine Versteinerungen in demselben bemerkt sind, konnte dessen eigentlicher Ursprung noch unsicher erscheinen. Der oben erwähnte Block von alpinischem Neocomien lässt aber wohl keinem Zweifel Raum, dass auch dieser schwarze Kalkstein aus den Alpen herrührt.

2. Ein ansehnliches Stammstück von verkieseltem Palmenholz ist neulich in dem Diluvialgerölle der Neusätze unfern St. Jacob bei Basel von Hrn. Appellationsrath N. Halter gefunden und den Sammlungen des Museums übergeben worden. Verkieseltes Palmenholz kommt zuweilen unter den Geröllen unserer Umgebung vor, und stammt wahrscheinlich aus den tertiären Süsswassergebilden unserer Umgegend. Kieselige Einlagerungen sind in unserem Süsswasserkalke nicht selten enthalten; sie zeigten aber bis jetzt als versteinerte Einschlüsse bloss Helices und Süsswasserschnecken. Blätter, sowohl einer Fiederpalme als einer Fächerpalme, sind in dem tertiären Blättersandstein bei Dornach-Bruck vorgekommen, es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen verkieseltes Palmenholz im anstehenden Gesteine anzutreffen.

3. Im Thale des Birsigs im Südwesten von Basel, bis zu dessen Einfluss in den Rhein, in der Stadt Basel selbst, finden sich hie und da Schichten eines feinen blauen Thonmergels entblösst, welche Meeresversteinerungen enthalten, und der tongrischen Stufe des Tertiärgebirges

angehören. Die Versteinerungen sind indess
Bänke beschränkt, der grösste Theil dieser Me
steinerungsleer. Eine solche Bank war in frü
in den gegenwärtig nicht mehr bearbeiteten M
von Bottmingen entblösst, und hat eine Anz
Versteinerungen geliefert. Ostrea crispata G
am häufigsten vorkommende Leitmuschel. Ei
Bank muss näher bei Basel bei Binningen vo
unsere Sammlung Exemplare dieser Ostrea mit
Fundortes Binningen enthält. In neuerer Zeit
nicht gelungen diese Fundstätte wieder aufzu
den neulich stattgefundenen Grabungen eines
Holee bei Binningen, in den erwähnten Mer
sehr wohl erhaltener Haifischzahn (Lamna
Ag.) gefunden worden. Das Vorkommen sche
zu sein, da fernere Nachsuchungen nichts m
haben. Haifischzähne sind bei Bottmingen kein
worden, sie kommen jedoch in den tongrisch
am Rande des Jura, die sich daselbst gewöhn
kalkiges Konglomerat darstellen, wie z. B.
Dornach u. s. f. häufig vor.

4. Schon vor mehreren Jahren hat Hr.
Müller in den Schiefern des Uebergangsg
Vogesen von Bühl bei Gebweiler sehr
geprägte Abdrücke von Crinoideenstielen
Die Pflanzenabdrücke, welche das Uebergang
Vogesen und des Schwarzwaldes enthält, weis
sen Masse desselben in dem untern Steink
seine Stelle an. Thierische Versteinerungen
selten angetroffen. Die von Hrn. Jourdan entd
stätte von Plancher les Mines hat deren eine
Zahl geliefert, welche auch Köchlin (Terr. d
des Vosges S. 208) aufzählt. Sonst ist mir
Crinoideen-Abdruck von Oberweiler bei Bad

kannt (s. Merian, Schwarzwald S. 108). Crinoideen von Bühl, die wahrscheinlich derselben Formation angehören, wären also ein drittes Vorkommen dieser Art.

(Den 19. Sept. 1866.)

5. Es ist aber, was früher nicht bekannt war, nunmehr auch das Vorkommen der devonischen Formation in den Vogesen unzweifelhaft nachgewiesen. Die Entdeckung wurde von Hrn. Chevillard, Oberlieutenant in dem in Hüningen und Befort stationirten französischen Kürassierregiment, einem eifrigen Petrefaktensammler, gemacht. Die von demselben aufgefundenen Versteinerungen kommen als blosse, zum Theil scharf ausgeprägte, meist aber verzerrte Abdrücke, in einem feinen grünlichen Thonschiefer bei Chagey, westlich von Befort vor. Thirria in seinem Werke über die haute Saône S. 353 spricht schon von diesem Fundorte. Er führt undeutliche Abdrücke von Strophomena und Stiele von Crinoideen an, die er jedoch nicht näher zu bestimmen vermochte. Noch weniger glücklich war Köchlin, welcher S. 3 seines Werkes einen Durchschnitt von der Gegend gibt. Unter den von Hrn. Chevillard gesammelten Versteinerungen ist die deutlichste und am meisten bezeichnende

Phacops cryptophtalmus. Emmr.

in einer Anzahl von Exemplaren.

Dann glaubte ich ferner, obgleich nicht mit völliger Sicherheit bestimmen zu können

Spirifer macropterus, Goldf.
Spirifer calcaratus, Sow.
Rhynchonella inaurita, Sandb.
Orthis opercularis, Murch.
Chonetes sarcinulata, Schloth.
Pterinea lineata. Goldf.

Pecten densistria. Sandb.
Pleurophorus sp.
Crinoideenstiele.

Es sind das sämmtlich Arten, welche in
schen Formation der Rheinlande vorkommen.

Wahrscheinlich dürfte sich in der Folge
sche Abtheilung auch an andern Stellen des l
gebirges der Vogesen nachweisen lassen. Län
sind die Corallen von Rothau bei Framont,
meines Wissens, noch nicht näher bestimmt w

6. Von Hrn. Wilh. Tschientschy sind
Lias der Rütihardt bei Basel eine Anzahl v
drücken aufgefunden und unserem Museum über
den. Sie scheinen dem Leptolepis Bronni
gehören. Bisher waren sie im Lias unserer l
noch nicht bekannt.

7. Ein anderer interessanter Fund ist vo
Christoph Burckhardt gemacht worden, i
Cardita crenata, Goldf. in dem Keuper
Welt bei Basel. Eine Anzahl Abdrücke dies
liegen in einer Platte eines gelblichen harten do
Mergels, welcher nicht fern von der obern Gre
gedachtem Fundorte so schön entwickelten
ansteht, und dieselbe bedeckt. Cardita crena
kannte Leitmuschel der Schichten von St. Ca
längere Zeit ausser dem Gebiete der Alpen nic
bis Hr. Gümbel sie in dem Keuper der Umg
Baireuth angetroffen hat. S. Jahrb. der geologisc
anstalt 1859. S. 22. Die Lagerungsverhältnis
Muschel scheinen mit denjenigen von Baireut
genau übereinzustimmen.

8. Von dem Petrefaktensammler Gottl.
Merligen am Thuner See sind eine Anzahl von
rungen eingesandt worden, welche das Vorkom

sehr schön entwickelten Diceratenkalks in der Stockhornkette beurkunden Sie rühren her von der Simmenfluh auf der linken Seite des Ausganges des Simmenthales gegen Wimmis. Wie das auch zuweilen bei dem Diceratenkalk, dem weissen Corrallenkalk der Jurakette, beobachtet wird sind die Conchylien schon vor der Versteinerung in abgerollten Zustande eingeschlossen worden. Es erschwert dieser Umstand deren genauere Bestimmung. Dagegen kommen, unter den Bivalven namentlich sehr grosse Exemplare vor, von denen einige das Schloss deutlich entblösst zeigen. Unter den vielen, wegen des schlechten Erhaltungszustandes nicht bestimmbaren Stücken konnte ich folgende Arten unterscheiden:

Diceras Escheri. Loriol Foss. du Mont Salève tab. D. fig. 1—4.

Die Exemplare, welche häufig vorkommen, stimmen mit Figur und Beschreibung von Loriol sehr gut überein, nur besitzen sie nicht dieselbe Grösse, sondern bloss etwa diejenige der Tafel, welche die Art um die Hälfte verkleinert darstellt. Das Schloss der beiden Valven ist deutlich entblösst.

Pachyrisma. Das Schloss, von den beiden Schalen bloss gelegt, stimmt sehr gut überein mit demjenigen von P. grande, Morris et Lycet, wie dasselbe in den Mollusca from the Great Oolite t. 8. f. 1—5 abgebildet ist. Der Schnabel der Muschel ist aber weniger gebogen als bei der englischen Art, so dass wohl eine verschiedene Species daraus zu bilden ist. Die allgemeine Gestalt der Muschel stimmt besser überein mit Cardita ingens, Buvignier Meuse. 18. tab. 15, f. 1—3 aus dem Diceratenkalk von St. Mihiel. Das Schloss, wie es Buvignier abbildet, stimmt aber weniger gut. Da jedoch die Abbildung von Buvignier einem offenbar jüngeren Exemplar entnommen ist als die unsrigen, so wäre es möglich, dass bei zu-

nehmender Dicke der Schale die Gestalt de
sich etwas änderte. Bestätigt sich diese Ver
wäre unsere Art Pachyrisma ingens zu be

Cardium corallinum. Leym. (C. alatu
grossen Exemplaren zum Theil mit deutlich
Schloss.

Pileolus sublævis, Buv. Beträchtlich
die Abbildung von Buvignier.

Nerinea Moreana, d'Orb.

N. speciosa, Voltz.

N. sequana,

N. Calypso, d'Orb. nach Buvignier übere
mit N. nodosa. Voltz.

N. contorta. Buv.

GEOLOGIE.

Weitere Beobachtungen über die krystallinischen Gesteine des Maderaner-, Etzli- und Fellithales.

Von ALBR. MÜLLER.

In dem vorhergehenden Hefte habe ich versucht, eine Beschreibung der krystallinischen Gesteine des Maderaner-, Etzli- und Fellithales im Kanton Uri zu geben. Obgleich in diesem Sommer die Witterung zu grössern Excursionen wenig günstig war, so hatte ich doch Gelegenheit, diese Thäler wiederum zu durchwandern und meine frühern Beobachtungen zu verificiren und zu vervollständigen.

Wir haben gesehen, dass in den genannten Thälern, welche in das Centralmassiv des Finsteraarhorns einschneiden, die krystallinischen Schiefer, Thon-, Talk-, Chlorit- und Glimmerschiefer, ferner Felsit- und Quarzitschiefer*), sowie gneissartige Gesteine vorherrschen, Granite

---

*) Felsitschiefer nenne ich solche, welche eine dem dichten Quarz und Felsit ähnliche dichte feinsplittrige, meist grauliche, Grundmasse von grosser Härte und schwerer Schmelzbarkeit besitzen, wogegen die Quarzitschiefer, meist weiss, von ausgezeichnet kör-

jedoch nur im Fellithale in grössern Massen auftreten. Die Schiefer und Gneisse zeigen sämmtlich, entsprechend der Fächerstellung des Massivs, dem sie angehören, ein steiles Südfallen (oder genauer SSO), das von der Nordgrenze bis gegen die Südgrenze immer steiler wird und von 50 bis nahezu 90^0 wächst. Ein Umschlagen in die nördliche Fallrichtung konnte ich, mit wenigen lokalen Ausnahmen, nirgends auf grössere Erstreckung beobachten.

Im Maderaner- und Etzlithal wurden diese Schiefer in zahlreichen Zonen von Dioriten, Syeniten und anderen Hornblendegesteinen durchsetzt, welche in der Richtung des Fächers streichen und gegen den Südrand des Massivs an Häufigkeit abnehmen. Im Fellithal sind sie kaum bemerkbar, dagegen um so häufiger chloritische Gesteine: Schiefer, Gneisse und Granite, die wahrscheinlich aus der Umwandlung von Hornblendegesteinen hervorgegangen sind. Ob nun das chloritische Mineral, das die Stelle des Glimmers vertritt, ein wirklicher Chlorit oder ein dunkelgrüner feinschuppiger Glimmer sei, lässt sich nicht auf den ersten Blick erkennen. Beides kommt vor.

Die schiefer- und gneissartigen Gesteine zeigen augenscheinlich denselben Habitus, denselben Wechsel von dünnen Schichten und stärkern Bänken, wie die sedimentären Gesteine, aus deren Umwandlung sie hervorgegangen sind. Dünne Schiefer setzen scharf an grobgeschichteten Bänken ab. Ebenso finden wir einen vielfältigen, scheinbar regellosen, Wechsel von wenig veränderten mit stark meta-

---

niger Textur, aus deutlich unterscheidbaren glänzenden Quarzkörnern bestehen. Jene sind wahrscheinlich aus Kalk- und Mergelschiefern, diese aus Sandsteinen hervorgegangen. Die Felsitmasse zeigt überall grosse Neigung zur Umwandlung in ein weiches, grünliches, gleichfalls dichtes und feinsplittriges Mineral mit perlmutterglänzenden Schüppchen, wodurch ein talkähnliches Aussehen entsteht.

morphisirten Schichten, so z. B. von Felsit- u
schiefern, die kaum eine beginnende krystalli
wandlung verrathen, neben gneiss- und glimn
hnlichen Straten, wenn auch im Allgemei
Süden, d. h. gegen das Centrum des Fächers, (
linische Umbildung der früher sedimentären G
nimmt. Aus dünnschiefrigen Sedimentärschich
selbst durch den fortgeschrittensten Metamorphis
wieder dünngeschichte krystallinische Schiefe
massige, granitähnliche Gesteine hervor. Letzter
aus massig- oder grobgeschichteten Bänken, h
aus den Quarziten, die in dieser Weise auftrete
können durch Anschwellung von Quarz und Fe
stanz höchstens knotig, nie aber granitartig we

Die aus der Umwandlung der Quarzite, du
rung von Glimmer und Feldspathsubstanz auf nas
hervorgegangenen gneiss- und granitartigen Ge
rathen ihren sedimentären Ursprung aus Sands
immer noch durch die eingemengten Flasern v
nigem Quarz, der den ehemaligem Quarziten ang
selten, durch das Eindringen von jüngern
durch Infiltration abgeschiedenem Quarz, ganz
gemacht wird.

Der in Gängen und Stöcken zwischen de
auftretende Granit des Fellithales, dem wir eine
Ursprung zuschreiben müssen, bietet diesen au
körnigen Quarz nicht dar und erscheint, im G
der steilen, südfallenden Fächerstellung der Schi
ten, sehr regelmässig, fast horizontal zerklüftet (
chem Nordfall), während jene aus Quarziten herv
nen gneiss- und granitartigen Gesteine, mit fe
Quarz, den steilen Schichtenfall der Schiefer theil
diess enthält jener, in Stöcken auftretende, erup
scharfeckige und scharf abgegrenzte Bruchstücke

anstehenden dunkelern Talkgneisses eingestreut, wovon ich wieder neue schöne Vorkommnisse im Fellithale gefunden habe.

Auch im Reussthal an der St. Gotthardt-Route z. B. zwischen Andermatt und Wasen erkennt man ächten, muthmasslich eruptiven Granit, schon von Weitem an dem massigen Auftreten, mit vorherrschend horizontaler Zerklüftung, gegenüber dem steilen fast senkrechten Südfall der gneissartigen metamorphischen Gesteine sedimentären Ursprunges*) Ob den angeführten Unterscheidungsmerkmalen zwischen Graniten oder granitähnlichen Gesteinen eruptiven und solchen sedimentären Ursprunges, wie sie sich im Reuss- und Fellithal darbieten, allgemeine Geltung beigelegt werden kann, darüber müssen weitere Beobachtungen entscheiden.

In beiden Thälern erscheinen hie und da die obern Gehänge vertikal, die untern mehr horizontal oder irregulär zerklüftet, als ob der Granit nicht ganz heraufgedrungen wäre. Ebenso finden wir an manchen Stellen auf der linken Thalseite ein anderes Gestein, als gerade gegenüber auf der rechten Seite.

Das Studium der Lagerungsverhältnisse, der Beschaffenheit und der Umwandlungsvorgänge der krystallinischen Gesteine unserer Centralalpen ist noch nicht so weit gediehen, dass die Mittheilung weiterer Beobachtungen oder die Berichtigung früherer nicht erwünscht sein sollte. So mag es auch gestattet sein, im Anschluss an die im letzten Hefte gegebenen Mittheilungen und an die Arbeiten meiner Vorgänger einige weitere Notitzen beizufügen, die ich auf

---

*) Zwischen Göschenen und Wasen, ebenso im unteren Göschenenthal, sah ich Granitblöcke, welche Stücke eines andern Granites oder Gneisses eingeschlossen enthielten und Gneissblöcke, mit fremdartigen, bald runden, bald scharfeckigen Einschlüssen.

den diessjährigen Excursionen in den genannt[…] gesammelt habe.

1. Vorkommen von Talkschiefern und Topf[…] Maderaner- und Etzlithal.

Steigt man aus dem Maderanerthal ins Etzli[…] so stösst man nach einer kleinen Stunde zur[…] einen engen wilden Tobel, aus dem ein malerisch[…] all in zierlichem Bogen in das grössere Thal[…] ist diess der Seelenetobel, wie ihn die Leute d[…] am Südfuss des hohen Seelengrates, eines nördli[…] Westen ziehenden, Ausläufers des Oberalpstock[…] Maderanerthal von jenem tiefen und engen Tob[…] Wie immer, so muss man auch hier aus dem H[…] das Seitenthal steil ansteigen, dann geht es[…] zum Hintergrund der Schlucht, wo wir, in ge[…] über dem Bach, auf der linken Thalseite, auf m[…] Theil noch in Betrieb stehende Anbrüche v[…] schuppigkörnigen Topfsteinschiefern stossen, die r[…] stimmendem Südfall zwischen graue, glatte u[…] Thonschiefer eingelagert sind. Ganz in der N[…] auch, gleichfalls zwischen Thon- und Felsitsch[…] gelagert, ausgezeichnete hellgrüne, in dünnen Stü[…] scheinende, feinschuppige bis dichte, Talkschief[…] die augenscheinlich aus der chemischen Umwa[…] benachbarten Thon- und Felsitschiefer hervorge[…] Alle diese Gesteine zeigen den in unserer S[…] vorherrschenden Südfall.

Die Talkschiefer sind dünnschiefrig, ba[…] Einschlüssen, bald mit länglichen, feinen, schwa[…] chen besät, welche vom Magnet angezogen w[…] Magneteisen sind. Deutliche Oktaeder von M[…] habe ich in diesen grünen Schiefern nirgends g[…]

häufig sie sonst auftreten. Dagegen finden wir gewöhnlich schöne messinggelbe Würfel von Eisenkies, oder Pyritoeder mit untergeordneten Würfel- und Oktaederflächen, $(\frac{\infty O 2}{2} . \infty O \infty . O)$ eingewachsen, dieselben Formen, die sich auch in den anliegenden Felsiten finden und ohne Zweifel bei der Umwandlung der letzern zu Talkschiefern sich intact erhalten haben. Diese Felsitschiefer erscheinen in verschiedenen Stufen der Umwandlung, vom dünnen Talkhäutchen, das die Schieferungsflächen überzieht bis zum vollendeten Talkschiefer, der, frei von Thon- und Kalkerde, aus fast reinem Talk besteht.

Die Topfsteinschiefer sind fein- bis grobschuppig, oder körnigschuppig, ziemlich glänzend und zeigen gleichfalls das fettige Anfühlen des Talkes. Sie brechen in 2—4 Zoll dicken Platten. Die Farbe ist vorherrschend grau jedoch stellweise verdrängt durch grüne dünne Streifen oder Flecken, die wie Talk aussehen. Talk und Topfstein sind offenbar nahe verwandt und gehen in einander über. Zahlreiche dünne weisse oder grün und weisse Adern von Bitterspath durchziehen das graue Gestein, das selbst an manchen Stellen etwas mit Säuren braust. Dieselben Eisenkieskrystalle, Würfel und Pyritoeder, denen wir in dem Talkschiefer begegnen, finden sich auch hier zahlreich eingemengt. Vor dem Löthrohr wird das graue Gestein selbst in der Rothglühhitze nur wenig verändert. Im Kolben gibt es bald ziemlich viel, bald nur wenig Wasser ab.*)

---

*) In feinen Spitzen lässt sich der Topfstein vor dem Löthrohr unter lebhaftem Aufwalle, zu bräunlichem oder graulichem, oft streifigem, Email schmelzen. Andere Proben desselben Gesteines zeigen kein Aufwallen und sind selbst an Spitzen nur schwer anschmelzbar. Man sieht deutlich, dass man ein ungleich gemengtes Gestein, in verschiedenen Stadien der Umwandlung, vor sich hat.

Der Topfstein (Ofenstein, Giltstein,
Pierre ollaire) wird nicht nur in dieser Gegend,
vielen andern Thälern unserer Alpen, insbesonc
Kantonen Uri, Graubünden und Wallis, wegen se
festigkeit und leichten Bearbeitbarkeit viel zu T
Art und zu Stubenöfen verwendet, deren manch
nebst zierlichen Sculpturen ausgehauenen Jahres
weisen, ein Alter von mehreren Jahrhunderten l
des Wassergehaltes müssen diese Oefen am Ar
samer angeheizt werden. Einmal erwärmt, ha
Wärme lange.

Die etwas unscheinbare grauliche oder bräun
und die langsame Erwärmung wird der Einfüh
sonst so dauerhaften und sculpturfähigen Ofen
unseren städtischen Wohnungen wohl noch lang
im Wege stehen. Jedoch wären Versuche nicht
sicht auf Erfolg.

Der vorläufigen qualitativen Untersuchung z
hält unser Topfstein nebst etwas Thonerde und
viel Talkerde. Die Entstehung durch Umwandlu
umgebenden grauen Thonschiefern von ähnlich
erscheint nach den vorgefundenen Zwischens
mehr zweifelhaft. Wasser- und Thonerdegehal
Beimengung eines chloritischen Minerales. D
Bitterspathadern sind erst durch spätere Infilt
standen.

Ferner befinden sich in unmittelbarer Nähe
grünen Thonschiefer, und ohne Zweifel in ähnli
wie diese zwischen die vorherrschenden Thon-
schiefer eingelagert, schön dunkelgrüne, in Kan
scheinende, und auf den Schieferungsflächen le
zende, Serpentinschiefer, bald grob, bald di
und dann gewissen Antigoritschiefern ähnlich. Ol
sind sie gleichfalls aus der Umwandlung der u

Schiefer hervorgegangen. Warum hier Serpentinschiefer, dort Talkschiefer aus dieser Umwandlung entstanden, bleibt noch näher zu ermitteln. Wohl werden sich auch hier Mittelstufen zwischen Beiden finden, die dann auch in ihrem Wassergehalt schwanken. Manche Stücke sehen, abgesehen von der dunkelgrünen Farbe, in der That wie Talkschiefer aus.*)

Beiläufig bemerkt, sieht man auch Serpentinblöcke auf der linken Seite des untern Maderanerthales, unweit des Hauptweges, zwischen Langen- und Etzlithal.

Hornblendegesteine, Syenite und Diorite, grob- und feinkörnige, erscheinen im Seelene-Tobel im unmittelbaren Contact mit den Talk- nnd Topfsteinschiefern. An einem grobkörnigen Syenit, dessen weisser zersetzter Feldspath aber keine deutliche Spaltbarkeit mehr zeigt, ist die Hornblende grossentheils in dunkelgrünen bereits etwas zersetzten Chlorit oder Glimmer, umgewandelt, so dass das Gestein einem Granit ganz ähnlich sieht, nur fehlt der Quarz. Auch die feinkörnigen Hornblendegesteine zeigen stellweise diese Umwandlung.

Die Vermuthung liegt nahe, dass die in Zersetzung befindlichen Hornblendegesteine den Talkgehalt zur Umwandlung der Felsit- und Thonschiefer in Talk-, Serpentin- und Topfsteinschiefer geliefert haben.

---

*) Im Kolben geben diese dunkelgrünen glänzenden Schiefer ziemlich viel Wasser und nähern sich somit dem Serpentin. Dagegen sind sie vor dem Löthrohr in feinern Spitzen nicht gar schwer anschmelzbar zu einem hellgelblichgrünen Email, während der wahre Serpentin unter denselben Umständen vollkommen unschmelzbar ist und der hellgrüne ächte Talkschiefer desselben Fundortes an Spitzen zu schwarzem Email sich abrundet, was, entgegen der Erwartung, auf einen grösseren Eisengehalt als beim dunkelgrünen Schiefer, schliessen lässt. Der hellgrüne Talk giebt im Kolben kein Wasser ab.

Im Langenthal (Lunkenthal), einem Seit Maderanerthales, treten an leicht zugänglicher lagerungen von ganz ähnlichen ächten hellgr schiefern, wie im Seelenen Tobel, zwischen Thon- und Felsitschiefern auf.

Ebenso finden wir solche Einlagerungen i Etzlithal, am Abhang des Bristenstocks, beim nach dem s. g. Rossboden. Es sollen dort i gleichfalls Topfsteine gebrochen werden.

Wahrscheinlich sind das nicht die einzigen nisse von ächten Talk- und Topfsteinen in unser gebiete.

2. Vorkommen von Anthrazitschiefern im I und Etzlithal.

Anthrazitschiefer, schwarz, glänzend, dünnschiefrig, oft abfärbend, liegen in zahlreichen obern Etzlithal, auf der linken Thalseite, beim vom Rossboden nach dem Gulmenstutz herum stehende Lager, das erst an den obern Gehänge schein kommen muss, konnte ich nicht auffinder

Trümmer von ähnlichen schwarzen Schiefer auch im Langenthal, am linken Abhang des Made an, die vielleicht der Fortsetzung des bekannten lagers am nordöstlichen Absturz des Bristensto hören.

Die Anthrazitschiefer des obern Etzlithale hingegen einer zweiten selbstständigen Zone zu e wenn anders nicht eine vollständige, *U*-förmig gung des ganzen Schichtencomplexes stattgefund

GEOLOGIE.

Weitere Beobachtungen über die l linischen Gesteine des Mad Etzli- und Fellithales.

Von Albr. Müller.

In dem vorhergehenden Hefte habe ich ver Beschreibung der krystallinischen Gesteine des M Etzli- und Fellithales im Kanton Uri zu geben. in diesem Sommer die Witterung zu grössern E wenig günstig war, so hatte ich doch Gelegen Thäler wiederum zu durchwandern und mei Beobachtungen zu verificiren und zu vervollstän

Wir haben gesehen, dass in den genannte welche in das Centralmassiv des Finsteraarhorns den, die krystallinischen Schiefer, Tho Chlorit- und Glimmerschiefer, ferner Felsit- un schiefer*), sowie gneissartige Gesteine vorherrsch

---

*) Felsitschiefer nenne ich solche, welche eine Quarz und Felsit ähnliche dichte feinsplittrige, mei Grundmasse von grosser Härte und schwerer Schmelzbar wogegen die Quarzitschiefer, meist weiss, von ausgez

kleine sehr feinschuppige Parthien eines schwarzgrünen, fast schwarzen, Chlorites oder Glimmers, die nicht selten noch die Umrisse der Hornblendesäulchen der Syenite verrathen und in diesem Fall als wahre Pseudomorphosen zu betrachten sind. Manchmal sind freilich diese Umrisse verwischt und nicht mehr erkennbar, ohne dass desshalb die Umwandlung aus Hornblende weniger wahrscheinlich wird. Die frischen Syenite enthalten allerdings in der Regel wenig oder keinen Quarz. Bei der Umwandlung der Hornblende zu Chlorit und Talkglimmer werden aber 10 bis 20 Prozent Kieselerde ausgeschieden, die in Form von Glasquarz sich dem Gestein beimengen können, abgesehen davon, dass so gut, wie in andern durch Umwandlung entstandenen granitartigen Gesteinen noch Quarzsubstanz durch Infiltration von aussen hinzugetreten sein kann. Uebrigens sind quarzführende unzersetzte Syenite keineswegs selten.

Die vielfältigen Uebergänge zwischen Syeniten und Graniten, durch granitische Gesteine, welche neben Orthoklas und Oligoklas gleichzeitig Hornblende, Glimmer und Quarz enthalten, wie wir solche nicht bloss in den Alpen, sondern auch in den Vogesen und im Schwarzwald antreffen, sprechen gleichfalls für die Umwandlung des einen Gesteines in das andere und zwar des Syenites oder Diorites in Granit oder granitartige Gesteine. Der von Blum in seinem trefflichen Werke aufgeführten Pseudomorphosen von Chlorit und Glimmer nach Hornblende habe ich schon in meiner vorhergehenden Arbeit gedacht. Dagegen sind mir keine Pseudomorphosen von Hornblende, oder überhaupt einer Amphibolvarietät, nach Chlorit oder Glimmer bekannt. Wäre die Hornblende der Syenite in wohlbegrenzten Krystallen ausgebildet, so würden wir ihre Form noch viel häufiger in den aus ihrer Umwandlung entstandenen Glimmeraggregaten erkennen.

In Berücksichtigung der vielfältigen Uebergangsgesteine zwischen Syeniten und Graniten, die wir in unsern krystallinischen Centralalpen finden, ist die Vermuthung nicht zu gewagt, dass, wenn nicht alle, doch manche dieser gangförmig oder massig auftretenden *Granite*, denen wir einen eruptiven Ursprung zuschreiben, aus der *Umwandlung von Syeniten oder Dioriten* hervorgegangen sind. Syenite oder Diorite sind mit den Grünsteinen und Grünsteinporphyren, welche in Deutschland, Frankreich und andern Ländern die silurischen und devonischen Schiefer durchbrochen haben, so nahe verwandt, dass wir allen diesen Gesteinen einen ähnlichen Ursprung zuschreiben dürfen, also auch den erstern eine eruptive Entstehung, wenn wir, im Einverständniss mit der Mehrzahl der heutigen Geologen, auch den Grünsteinen im Allgemeinen, nach ihrem ganzen Auftreten und nach Analogie mit den Basalten und Melaphyren, einen eruptiven Ursprung zuerkennen.

Ausserdem finden wir in unserm Schiefergebiet mehr oder minder feinkörnige granitische Gesteine, welche aus einem Gemenge eines weisslichen matten wenig spaltbaren oder dichten Feldspathes mit dunkelgrünem oder schwarzen Glimmer bestehen und wahrscheinlich aus Dioriten entstanden sind. Blöcke solcher Gesteine finden sich im obern Maderaner- und Etzlithal. Einige nähern sich durch ihre Zusammensetzung, wenn der Glimmer stark vorwiegt, der *Minette*, obgleich ich den charakteristischen Habitus der Vogesen-Minette in unserm Schiefergebiet noch nirgends getroffen habe.

Gneissähnliche und schiefrige Chloritgesteine finden sich nicht selten in unserm Schiefergebiet. Ihre Entstehung aus entsprechenden Hornblendegesteinen wird um so wahrscheinlicher, wenn sie die, namentlich für den Syenit und den Syenitgneiss so charakteristischen, braunen rectangu-

lären Titanitkrystalle eingewachsen enthalten, wie das in unserm Gebiet häufig der Fall ist.

Im obern Maderanerthal, in der Nähe des Hüfigletschers, nördliche Thalseite, sind gneiss- und granitartige Hornblende- und Chloritgesteine sehr verbreitet. Neben Orthoklas ist beigemengter Oligoklas an der feinen Zwillingsstreifung hie und da zu erkennen.

Im Fellithal scheinen die Hornblendegesteine selten aufzutreten, um so häufiger aber chloritische Gesteine (Granite und Gneisse mit schwarzgrünem feinschuppigem Chlorit oder Glimmer und chloritische Schiefer), welche grossentheils aus der Umwandlung von Hornblende führenden Gesteinen von dem entsprechenden Habitus hervorgegangen sein dürften. Die schiefrigen Hornblendegesteine sind ohne Zweifel sedimentären Ursprungs, durch chemische Umwandlung entstanden von Schiefern, deren frühere Beschaffenheit sich allerdings nicht mehr nachweisen lässt.

5. Contact zwischen Kalk und Gneiss am Fusse der Windgelle.

Schon vor einer Reihe von Jahren wurden Contactstellen zwischen Kalk und Gneiss im Berner Oberland, in den Umgebungen der Jungfrau, des Wetterhorns, Schreckhorns und Stellihorns von den Herren B. Studer und A. scher von der Linth bei wiederholten Anlässen beschrieben und in jüngster Zeit von dem kühnen Bergsteiger, Herrn Dr. E. von Fellenberg, ähnliche Vorkommnisse, an schwer zugänglichen Stellen, gleichfalls aus der Nähe der Jungfrau, bekannt gemacht, und Belegstücke mitgenommen. Lange war es mir nicht geglückt, geeignete Stellen dieser gleichen Contactlinie im Maderanerthale aufzufinden, bis es mir diesen Sommer gelang, oberhalb der Alp Oberkäsern, am

Fuss der Windgelle in der bereits von Dr. Luss
benen Gegend, eine sehr schön entblösste Stell
wo unmittelbar der graue dichte jurrassische K
den Gneissen und Schiefern des krystallinische
birges zusammenstösst, so dass ich Handstücke
konnte, welche beide Gebirgsformationen, Kalk
an einem und demselben Stück, enthielten. D
Gesteine scheinen bald wie an einander geleimt
Grenze, bald mehr unregelmässig zackig in einei
keilt, so dass glatte Schieferlamellen an den C
in den Kalkstein hineinlaufen und umgekehrt scl
chen des dichten Kalksteins in dem Gneiss o
eingebacken erscheinen. Wenige Zolle von d
linie sind beiderlei Gesteine völlig frei von
Einmengungen des Nachbargesteines.

Wie das an vielen andern Orten beobach
z. B. bei den angeführten Stellen im Berner C
zeigt auch am Fuss der Windgelle der graue K
Contact mit den Gneissen und krystallinische
i cht die mindeste Veränderung. Von einer U
zu weissem körnigen Kalk (Marmor) sieht man
Er enthält, wegen mangelhafter Erhaltung ni
zu bestimmende, Belemniten, Ammoniten, namen
reiche Encrinitenglieder und andere kleine Vers
ausserdem schliesst er mandel- und knollenförm
aussehende Einlagerungen von braunem schal
eisenstein ein, die weiter unten näher beschrie
sollen.

Die krystallinischen Gesteine in der Nähe d
linie sind ziemlich mannigfaltig: Thon- und Glim
gelbliche Talkgneisse, ja weisse granitartige Ge
Schiefer sind theilweise so weich und bröck
schwer hält, an der Contactstelle Kalksteine mit
genden Schiefer abzuschlagen, ohne dass letzterer

Aus der Gegend von Altdorf hat Dr. Lusser schon vor mehr als dreissig Jahren solche Contactstücke gesammelt.

6. Umbiegung der Gneiss- und Kalkschichten am Fuss der Windgelle.

Die Schiefer und Gneisse des krystallinischen Gebirges zeigen bei Oberkäsern, am Fusse der kleinen Windgelle, nächst der Contactlinie ein Einfallen von ungefähr 45° Süd (genauer SSO) und weiter ostwärts, bei Alpnove, oberhalb des Endes des Hüfigletschers, ein Südfallen von bloss etwa 30°, während unten in der Nähe der Thalsohle des Maderanerthales die Schiefer und Gneisse ein südliches Einfallen von 50—55° und mehr darbieten. Es hat mithin in der Nähe der Contactlinie eine Umbiegung der sonst steil südfallenden Schichten in einen weniger steilen Schichtenfall stattgefunden. Die ideale geradstrahlige Fächerstructur hat also hier eine Ausnahme erlitten, ein Beweis mehr, dass wir es in dieser Fächerstellung mit wirklichen, abwechselnd dünn- und dickschiefrigen Schichten, wie im ursprünglich sedimentären Gebirg, und nicht mit s. g. Schieferung oder Zerklüftung (clivage) zu thun haben. Eine regelmässige Umbiegung der Absonderungsklüfte ist meines Wissens in unserm krystallinischen Centralgebiet noch nirgends beobachtet worden.*)

Anderseits sehen wir die unmittelbar über die krystallinischen Schiefern gelagerten jurassischen Kalksteine der beiden Windgellen nahezu unter demselben Winkel, also anscheinend concordant gegen Südost oder Südsüdost

---

*) Ausserdem scheint im Maderanerthal auch von Westen nach Osten, in der Nähe des Hüfigletschers, die steile Schichtung des krystallinischen Schiefergebirges, das sich weiter ostwärts ganz unter dem Kalkgebirg verbirgt, abzunehmen.

einfallen und können wir dieses südöstliche Ei
mächtigen Kalkwände noch weiter ostwärts,
Hüfigletscher, verfolgen.

Dagegen fällt die ganze Kalkkette der bei
gellen und Ruchen auf der Nordflanke entschi
Norden ein, dem Schächenthal zu. Es hat a
der Nähe der Contactlinie eine noch viel stä
biegung der Schichten des Kalkgebirges, v
nach Süd stattgefunden, abgesehen von kleinern
kern, lokalen Biegungen und Knickungen, wie
den Abstürzen der beiden Windgellen schon v
wahrnehmen. Die Kalkkette der beiden Winc
Ruchen zeigt also einen deutlichen Gewölbeba
hiemit die bisher publicirten Profile, welche die
Umbiegung der Kalkschichten nicht darstellen
bessern.

Einerseits biegen sich also die südfallend
linischen Schiefer nach Norden zurück und die no
Kalkschichten nach Süden herüber, Erscheinunge
mit der Zerreissung und Aufrichtung des Kalkg
Zusammenhang stehen.

Wo die Gneisse und Schiefer des krystallir
birges mächtiger empordrängten, wie im Berner
wurden die Kalkschichten in entgegengesetztem
Norden zurück- und C-förmig umgebogen.

7. Die Eisensteine des jurassischen Kalk am Fuss der Windgelle.

Ueber den Gneissen und Schiefern des kryst
Gebirges lagern, wie wir oben gesehen haben,
käsern, am Fuss der kleinen Windgelle, unmi
grauen, dichten Kalksteine der mittlern Jur
welche verschiedene, selten genauer bestimm

steinerungen einschliessen. Nur so viel ist sicher, dass ich darunter nirgends Formen getroffen habe, die mit Ammonites Humphriesianus und mit Belemnites giganteus, die sonst für den untern Eisenoolith (Etage bajocien d'Orb, Br. Jura δ Quenst) so bezeichnend sind, verglichen werden könnten. Die Belemniten nähern sich mehr dem Bel. canaliaculatus oder Bel. semihastatus.

Von den untersten, unmittelbar auf dem krystallinischen Gebirge ruhenden, Kalkbänken, sind an der oben erwähnten Stelle bei Oberkäsern etwa 10—15 Fuss entblösst. Durch die zahlreich eingelagerten, meist mandelförmigen, stellweise aber auch nuss- bis faustgrossen, concentrisch schaligen, Thoneisensteine gewinnen sie ein ganz eigenthümliches Ansehen, namentlich, wenn diese in Folge der Erosion des dichten Kalksteines herausgewittert sind, wo dann die ursprünglich schwärzliche Farbe der Nieren ins Rostbraune übergeht.

Diese Thoneisensteine gleichen nach Form, Grösse und Lagerung ausnehmend den für die Murchisonæschichten (Br. J. β.) so bezeichnenden Thoneisennieren unseres Basler Jura und dürften vorläufig damit parallelisirt werden, wenn auch das bezeichnendste Petrefact, Am. Murchisonæ, bei Oberkäsern sich nirgends blicken liess.

Schutt und Rasen decken, bei weiterm Ansteigen, die darüber liegenden Kalksteinbänke, auf eine Strecke von vielleicht einigen 100 Fuss bis zu den 30—40 Fuss mächtigen Anbrüchen der untern Eisensteingrube, die noch schön entblösst sind, obgleich ihr Betrieb seit 100 Jahren eingestellt ist. Das Eisenerz wurde in Schweinshäuten im Winter ins Thal hinuntergerutscht und in dem jetzt noch aus dem Schutt mit der Kuppel hervorragenden Hochofen, am Kerstelenbach, verschmolzen. Stücke von Gusseisen findet man jetzt noch bei Bristen am steilen Absturz ob Amstäg.

Der Eisenstein dieser untern Grube ist ein wahrer Eisenoolith, ähnlich, und wohl auch entsprechend, dem untern Eisenrogenstein (Etage Bajocien d'Orb) unseres Jura-gebirges. Die Farbe ist vorherrschend eine dunkelkirsch-rothe oder dunkel röthlich-graue. In einer dichten, grauen, braunen oder rothen Grundmasse, von stark eisenhaltigem Kalkstein, sind mehr oder weniger dicht neben einander, 1—2 Millimeter grosse, meist länglichrunde, schaalige Körner von Thoneisenstein eingebettet. Das ganze Gestein giebt, mit der Stahlspitze geritzt, einen kirschrothen Strich, Beweis, dass Rotheisenstein vorherrscht. Die schwärzlich-rothe Grundmasse braust allenthalben mit Säuren, es ist also noch viel Kalk vorhanden. Ausserdem erscheinen aber zahlreiche scharfausgebildete und sehr glänzende Oktaeder von Magneteisen eingestreut, die mit blossem Auge gerade noch als solche erkennbar sind und unter der Loupe sich sehr schön und scharf präsentiren. Die oolithischen Körnchen sind oft hohl und bestehen nun, unter der Loupe betrachtet, aus einer dünnen löcherigen Hülle von glänzendem grauem Thonschiefer, die ihrerseits wieder mit kleinen Magneteisenoktaedern bestreut ist. Augenscheinlich hat hier eine chemische Umwandlung der äussern thonigen Hülle mit Wegführung des inneren Kernes stattgefunden. Derselbe glänzende, feinschuppige, graue oder grünlichgraue Thonschiefer bildet auch dünne, augenscheinlich gleichfalls metamorphische, Zwischenschichten, zwischen den Eisensteinbänken, mit Einlagerungen von gelbem grobspäthigem eisenhaltigem Kalkspath (Ankerit).

Wir können diesen dunkelkirschrothen Eisenrogenstein längs dem Fuss des Kalkgebirges, von Oberkäsern, auf eine grosse Strecke ostwärts weiter verfolgen, oberhalb der Bernhardsmatt vorbei, noch bis zum Hüfigletscher und weiter ostwärts, wobei mannigfaltige, bald rothe, bald braune oder graue Modificationen, mit deutlicher oder undeutlicher Oolith-

structur, die sogar in's schiefrige übergeht, auftreten. So findet man in der Nähe des Hüfigletschers ausgezeichnete Eisenoolithe mit dichter dunkelrother oder schwärzlicher Grundmasse und dunkelgrünen schaaligen Körnern, die ganz an Chamoisit erinnern und wohl auch damit zusammenzustellen sind. Diese Chamoisit-Oolithe enthalten noch keine Magneteisenoktaeder und scheinen das relativ ursprüngliche Gestein darzustellen, aus deren Umwandlung die dunkelrothen, an Magneteisen reichen, Eisenoolithe hervorgegangen sind.

Ebendaselbst fand ich auch Trümmer von schiefrigen Varietäten, röthlichgrau, stark glänzend, gewissen Thonschiefern oder Eisenglimmerschiefern ähnlich, stark eisenschüssig, mit zahllosen mikroscopisch kleinen Oktaedern von Magneteisen und vielen in weissen Kalkspath umgewandelten und kirschroth umsäumten Encrinitengliedern.

Auch die mandel- und nierenförmigen braunen Thoneisensteine in den dem Gneiss nächst anliegenden grauen Kalksteinen, namentlich die grossen, innen mit dichtem Kalkstein ausgefüllten Eisennieren, zeigen nicht selten die Umwandlung in Rotheisenstein, mit Ausscheidung von zahlreichen Magneteisenoktaedern, die sich auf den braunen oder schwärzlichen Thoneisensteinen noch nicht vorfinden.

Die rothen Eisenoolithe der untern Eisensteingrube, oberhalb Oberkäsern, lagern demnach über den grauen Kalksteinen, deren unterste, dem krystallinischen Gebirg zunächst aufgelagerte Bänke die oben beschriebenen schaaligen Thoneisennieren enthalten. Demnach könnte man jene Eisenoolithe, ihrer Lagerung nach, vorläufig mit unserm untern Eisenrogenstein (Etage bajocien d'Orb, Br. Jura δ Quenst) zusammenstellen, obschon es mir, bei dem kurzen, durch Regen und Gewitter unterbrochenen Besuch, nicht möglich war, einige der für diese Etage charakterischen Petrefacten aufzufinden.

Steigt man von diesem untern Eisenstei das sogenannte „Aelpli“, dessen auch Lusser ged bergan, so sieht man einige hundert Fuss ül grossen Porphyr- und Kalksteinblöcken besteh moräne oder Schutthalde, hart am untern Rande Gletschers, die obere Eisensteingrube, die ich erreichen konnte, die aber, nach den unten au Bruchstücken zu urtheilen, aus einem ähnlichen stein, wie die untere, besteht.

Ob dieses obere Eisensteinlager etwa dem o rogenstein (Etage callovien d'Orb, Br. Jura ζ. C spricht, oder, was wahrscheinlicher, durch Um untern Flötze hier oben Stellung genommen l weitere Untersuchungen entscheiden. Letzte leuchtet um so mehr ein, als noch an den ober und nahe dem Gipfel der kleinen Windgelle, v von meinen Freunden, Mitgliedern des schw Alpenclubs, vor zwei Jahren mitgebrachten Han weisen, solche Eisenoolithe auftreten, die woh mehrfache Zusammenbiegung derselben Schicht eigenthümliche Lage gebracht worden sind. Ve mit auch die von Dr. Lusser gegebene Zeichnu Alpen finden wir so viel Ausserordentliches an geknickten und verworfenen Schichten, dass die nahme von mehrfach wiederholter Knickung wc fertigt erscheint.

8. Die Porphyrstöcke am Fuss der Win

Ueber dem Aelpli, in ansehnlicher Höhe ül Oberkäsern, in dem kleinen Hochthal zwischen Windgellestöcken, dehnen sich Moränen oder S grosser Steinblöcke aus, die aus grauen Kalkste sentheils aber aus grünen, weissen und rothen

porphyren bestehen und jenen räthselhaft zwischen den Kalkstöcken der beiden Windgellen eingekeilten Porphyrstöcken entstammen, die schon Dr. Lusser vor circa 30 Jahren näher beschrieben und die mit Recht, als Anomalien, grosses Aufsehen erregt haben.

Die Grundmasse dieser Porphyre besteht aus einem dichten feinsplittrigen Feldstein oder Felsit, in welchem Körner oder undeutliche Krystalle von grauem Glasquarz und, bisweilen ziemlich gut ausgebildete, bald röthlich-weisse, bald fleischrothe, 2—4 Millimeter lange Orthoklaskryställchen eingewachsen sind. Die Orthoklaskrystalle sind häufig noch frisch, nicht selten aber, namentlich die weisslichen in den rothen, augenscheinlich nicht mehr frischen, Porphyrvarietäten, im Innern mehr oder weniger ausgehölt oder zerfressen und mit einer eisenrothen ochrigen Substanz besetzt, während das äussere dieser Krystalle noch ziemlich frisch erscheint. Auch schmutzig grünliche Parthien eines weichen chloritähnlichen Minerales, das augenscheinlich ebenfalls das Zersetzungsprodukt eines andern frühern (etwa Hornblende?) ist, mengen sich diesen rothen Porphyren bei. Schon an Handstücken zeigen sich nicht selten mehrere Farben, blassroth und blassgrün, die grössere Flecken oder Streifen bilden und in einander übergehen. Auf der Aussenseite sind die Blöcke oft ganz abgebleicht, so dass sie fast weiss erscheinen. Innen kommen aber die rothen und grünen Farben zum Vorschein. Welche dieser beiden die ursprüngliche ist, möchte ich nicht entscheiden, doch eher die grüne, die einem Eisensilikat entspricht, das durch Verwitterung und Oxydation in rothes Eisenoxyd umgewandelt würde. Andrerseits finden wir auf den röthlichen Porphyren, in Kluftflächen, dünne Ueberzüge einer grünlichen, weichen, talkigen oder thonigen Substanz, die jüngerer Entstehung ist, derselben grünlichen Substanz, der wir so häufig in den krystallinischen

Schiefern begegnen. In den grünen Porphyren sind die Orthoklaskryställchen, die oft nicht mehr als 1 Millimeter Länge haben, lebhaft fleischroth gefärbt. Ihre Krystallform lässt sich nicht wohl bestimmen.

Die dichte felsitische Grundmasse schmilzt vor dem Löthrohr an Spitzen zu farblosem klarem bisweilen etwas blasigem Glase. Ganz so verhält sich auch die dichte graue oder weissliche feinsplittrige Grundmasse mancher Felsitschiefer aus unserm Untersuchungsgebiet, wesshalb ich um so lieber diesen kurzen Namen für dieselben beibehalte.

Gerne hätte ich die Lagerungsverhältnisse dieser räthselhaft mitten im Kalkgebirge eingekeilten Porphyrstöcke näher untersucht, wenn nicht wiederholte Besteigungsversuche durch die ungünstige Witterung wieder vereitelt worden wären. Es bleibt diese Untersuchung spätern Excursionen vorbehalten. Es war mir jedoch möglich die drei Porphyrstöcke, die sich schon aus der Ferne durch ihr besonderes Aussehen in Form, Farbe und Zerklüftung neben den grössern Kalkstöcken bemerkbar machen, in ziemlicher Nähe, nämlich von der Moräne unterhalb der obern Eisensteingrube, abzuzeichnen. Die beiden kleinern Stöcke befinden sich zwischen der kleinen und grossen Windgelle und haben eine röthliche Farbe, der dritte bedeutend grössere Porphyrstock tritt am östlichen Fuss der Windgelle in der Nähe des grossen Ruchen zu Tage und erscheint fast weiss. Wahrscheinlich ist die Farbe des Letztern, innen, bei frischem Anbruch gleichfalls blassroth oder blassgrün, und nur aussen abgebleicht. Der kleine Porphyrstock westlich von der grossen Windgelle scheint sich, soweit ich mit dem Fernrohr erkennen konnte, in die Kalkmasse der letztern einzukeilen. Im Uebrigen verweise ich auf die Beschreibungen der Herren Lusser, Studer und

doch keine Spur. Es wäre sehr wünschens
erhaltene fossile Reste in diesen, der rheinische
so sehr ähnlichen eisenschüssigen Kalksandstei
die auch noch durch die zahlreichen Hohlabd
Encrinitenglieder ihre Verwandschaft mit je
Sollten in der Folge bessere Fundstücke meine
bestätigen, so wären hiemit die ersten deutl
devonischer Schichten in unsern Alpen auf

Auf der linken Thalseite, beim Eingang
finden sich Blöcke desselben Gesteines mit de
Hohlabdrücken.

10. Der Schichtenfächer des Etzlith

Siehe Tafel I.

Im Anschluss an die im vorigen Hefte g
schreibung der krystallinischen Schiefer des
und Etzlithales, füge ich einen kleinen Durchsc
bei der Windgelle beginnt, das Maderanertha
und Kreuzthal, längs der Ostseite des Etzlith
schneidet und in der Nähe von Sedrun endigt.

Es sollen hiedurch die Lagerungsverhält
gemeinen veranschaulicht werden, insbesond
Punkte:

a. Die Auflagerung des Kalkgebirges üb
stallinische Schiefergebirg am Südfuss der W
Umbiegung der Kalk- und Schieferschichten.

b. Die Fächerstellung des krystallinisch
gebirges der Centralalpen (Massiv des Finster
50° Südfall (genauer SSO) im Maderanerthal
steiler werdend bis zu 75—80° Südfall in d
Kreuzlipasses und der Spiellaui.

c. Die Einlagerung einiger, der in diesem
tretenden Talk- und Topfsteinschiefer, sowie
zitschiefer zwischen den Thon- und Felsitschi

Die Einkeilungen der Hornblendegesteine, Syenite und Diorite sind in diesem Durchschnitt so zahlreich, dass sie nicht einzeln angegeben werden konnten.

Granite sind nur in einzelnen Blöcken, nirgends aber in grösseren Massen anstehend zu sehen.*)

In der Nähe des Kreuzlipasses werden die Quarzite durch Zunnahme von eingedrungener Feldspathsubstanz und von Glimmer, mehr und mehr granitartig.

11. Der Schichtenfächer des Fellithales.

Siehe Tafel I.

Ebenfalls im Anschluss an die im vorigen Hefte gegebene Beschreibung der Gesteine des Fellithales, folgt hier der längs der Ostseite hinziehende Durchschnitt, der unweit der Fellibrücke (im Reussthal an der St. Gotthardtsroute) beginnt, über die Passhöhe, den Felligrat, setzt und am Oberalpsee endigt.

Es sollen hierin namentlich folgende Punkte veranschaulicht werden:

a. Der steile Südfall der Gneiss- und Schieferschichten, der von 60° unweit der Fellibrücke bis gegen 90° auf der Passhöhe (am Felligrat) ansteigt, dann wieder mit fortgesetztem Südfall abnimmt (bis zu 65—70°) und nirgends in das Gegentheil, d. h. in Nordfallen umschlägt, wie es nach dem Ideal einer regelmässigen symetrischen Fächerstellung sein sollte.

---

*) Dasselbe isolirte Auftreten des Granites in einzelnen über das Schiefergebirge zerstreuten Blöcken finden wir im Maderanerthal. Diese Blöcke, ohne Zweifel erratischen Ursprungs, mögen aus ziemlich entfernten Höhen im Hintergrunde der Theiler stammen. Man kann deshalb, selbst in der Granitzone, aus solchen noch so grossen Blöcken nie mit Sicherheit auf das wirklich in der Nähe anstehende Gestein schliessen.

Ebenso bietet das Etzlithal, auch in sei
Hälfte nirgends nordfallende Schichten dar.

Beschränkte Ausnahmen, die lokalen Sen
schreiben sind, wo einige Schichten bald senk
bald steil nördlich einfallen, trifft man zur
neuen Strasse, die vom Oberalpsee in zahlreich
windungen nach Andermatt hinunter steigt.
Strassenbau selbst wurden diese Schiefer an e
schön entblösst.

Beim Absteigen von Andermatt durchs Urı
die Teufelsbrücke zeigen die Schichten der Gı
ein sehr steiles, auf 85—87° ansteigendes S
mit dieser Steilheit noch bis Göschenen und v
gegen Wasen aber allmählig auf 75—80° zur

Auf der Passhöhe des Fellithales bilden a
körnige Quarzite, schiefrig, auf den Schic
mit zierlichen manganhaltigen Brauneisenden
fast senkrecht einfallend, das vorherrsche
Dann folgen gegen Süd, abwärts, ähnliche Qua
durch Aufnahme von Feldspath und Glimme
werden.

Ebenso verdienen die beim Absteigen vo
höhe nach dem Oberalpsee so häufig auftrete
grünen schuppigkörnigen Chloritschiefer, mit
grünen dünnen Epidotadern und einzeln eingestr
körnchen Erwähnung. Sie setzen scharf an weiss
schichteten Gneissquarziten ab. Auch hier fal
Gletscher sanft abgerundeten Felsformen, Ro
nées, der Thalsohle auf.

b. Das Auftreten mehrerer Stöcke mass
von wahrscheinlich eruptivem Ursprung, der a
steil aufgerichteten Schiefern durchgedrungen
Gegensatz zu ihrer fast senkrechten Schichten

wiegend eine fast horizonthale Zerklüftung, mit schwachem Nordfall, zeigt.

Im obern Fellithal wird diese horizontale Zerklüftung so regelmässig, dass man wohlgebildete sedimentäre Bänke vor sich zu haben glaubt, die merkwürdiger Weise, zwar mit vorherrschender Neigung nach Norden, von beiden Seiten sanft gegen die Thalsohle einzufallen scheinen.

An einigen Stellen, in der Nähe des Contactes zwischen den Schiefern und Gneissen, lässt sich, wenigtens von Weitem, die Grenze zwischen beiden nicht scharf erkennen, wahrscheinlich weil der Granit gleichzeitig auch irreguläre vertikale Zerklüftung zeigt.

c. Das Aufhören der Granitstöcke in der Nähe der Passhöhe und das gänzliche Fehlen derselben auf der Ostseite des Passes, beim Hinabsteigen nach dem Oberalpsee, wo zugleich auch die Schiefer, meistens glänzende, graue und grüne, Thonschiefer mit groben Quarzstraten, eine weniger steile Stellung annehmen.

Man wird bemerken, dass die Profile dieser beiden, mit einander parallel laufenden und nur durch die Kette des Bristenstockes getrennten, Querthäler von einander merklich verschieden sind, und namentlich die im Etzlithal fast ganz fehlenden oder in der Tiefe gebliebenen Granite im Fellithal reich entwickelt sind, wogegen dem letztern die Hornblendegesteine zu fehlen scheinen.

12. Analyse einiger Schiefer des Etzlithales.

Unser Staatschemiker, Herr Dr. Goppelsröder dahier, hatte die Güte die Analyse einiger krystallinischer Schiefer aus den Umgebungen des Etzlithales, die ich ihm zu diesem Behufe ausgesucht hatte, zu übernehmen, wobei jedoch, um die Arbeit abzukürzen, der gesammte Eisengehalt, der ohne Zweifel theilweise als Oxydul vorhanden war, als

Oxyd angegeben und die Alkalien nicht besonders bestimmt wurden.

A. Graulich weisser, stellweise braunlicher, lebhaft perlmutterglänzender, etwas knotiger, Thonschiefer, mit einzelnen augenförmigen Knötchen von graulich weissem dichtem Quarz oder Felsit. Die blättrige Thonschiefermasse geht vom Dichten ins feinschuppige über und gewinnt hiedurch ein talkähnliches Ansehen. Die Oberfläche der schiefrigen Ablösungen erscheint unregelmässig, wellig und knotig gebogen. Von glatten glänzenden Glimmerblättchen keine Spur. Das Stück stammt vom nordöstlichen Absturz des Bristenstockes (mittlere Höhe) beim Eingang vom Maderaner- ins Etzlithal. Aehnliche weisse oder graue, bald glatte, bald knotige, perlmutterglänzende Thonschiefer, die in ihrem äussern Aussehen Talkschiefern gleichen und wohl oft dafür gehalten worden sind, bilden die Hauptmasse des Bristenstockes und sind auch im Maderanerthal stark verbreitet.

Das Ergebniss der Analyse, auf 100 Theile berechnet, war:

2,16	Glühverlust (Wasser).
67,86	Kieselerde.
7,65	Eisenoxyd.
9,75	Thonerde.
3,41	Kalkerde.
3,08	Talkerde.
6,09	Rest (Alkalien etc.)

Es stimmt das mit der aus verschiedenen Analysen sich ergebenden durchschnittlichen Zusammensetzung der Thonschiefer, nur ist der Thonerdegehalt etwas niedrig Jedenfalls haben wir keinen Talkschiefer vor uns, worauf schon die grössere Härte der schuppigen Lamellen hinweist.

B. Grünlichweisser, ziemlich dünnschiefriger, nicht

knotiger, perlmutterglänzender, talkähnlicher Thonschiefer, ziemlich homogen, mit wenigen dichten Quarzflasern, vom Etzlithal.

4,04 Glühverlust (Wasser).
39,85 Kieselerde.
19,74 Eisenoxyd.
24,79 Thonerde.
13,08 Kalkerde.
0,62 Talkerde.

Auffallend ist die geringe Menge Kieselerde und der grosse Gehalt an Kalkerde. Es wäre das eine für einen gewöhnlichen Thonschiefer ganz abnorme Zusammensetzung. Aber auch von einem Talkschiefer kann, bei dem minimen Talkerdegehalt, keine Rede sein. Die Analyse würde noch am ehesten auf einen dem Talkglimmer analog zusammengesetzten Kalkglimmer passen, in welchem der grösste Theil der Talkerde durch Kalkerde und Eisenoxydul vertreten ist. Der Schiefer sieht einem hellgrünen Talkschiefer äusserst ähnlich. Die Härte der dünnblättrigen dichten, nach aussen feinschuppigen, talkähnlichen Substanz ist jedoch merklich grösser. Vielleicht sind die weissen perlmutterglänzenden Schüppchen anders zusammengesetzt, als das grüne dünnblättrige Mineral, das wenig Aehnlichkeit mit einem ächten Glimmer zeigt.

C. Grüner schuppig-körniger Schiefer, ähnlich einem Chloritschiefer, mit kleinen weissen Körnchen oder Pünktchen einer felsitähnlichen oder quarzigen Substanz gemengt, vom Kreuzthal, im Hintergrunde des Etzlithales, in welchem diese Schiefer gleichfalls sehr verbreitet sind. Ebenso häufig sind sie im obern Fellithal.

15,89 Glühverlust (Wasser).
54,07 Kieselerde.
12,00 Eisenoxyd.

7,25 Kalkerde.
4,91 Talkerde.
5,88 Rest.

Unter letztem auch die Thonerde, deren Bestimmung verunglückt ist. Nehmen wir, wie wahrscheinlich, den grössten Theil des Restes als Thonerde an und weisen wir die Hauptmasse der Kieselerde dem weissen quarzigen oder felsitischen Gemengtheil des Schiefers zu, so würden die einem Chlorit oder Ripidolith ungefähr entsprechenden Bestandtheile zurückbleiben, wobei uns bloss der starke Kalkgehalt in Verlegenheit setzt, der den Chloriten sonst fehlt. Trotzdem spricht das Aussehen des graulich grünen feinschuppigen Minerales, auch unter der Loupe betrachtet, ganz für Chlorit und damit würde auch der hohe Wassergehalt dieser Schiefer stimmen.

Ich glaube also, dass wir diese grünen oder graulich grünen, glänzenden, schuppigkörnigen Schiefer, die im Felli- und namentlich im Etzlithal an zahlreichen Stellen wiederkehren, trotz ihrem räthselhaften Kalkgehalt, *Chloritschiefer* nennen dürfen, um so mehr als der wirkliche Chlorit, als Umwandlungsprodukt der Hornblendegesteine, eine in diesen Thälern so verbreitete Substanz ist. Sämmtliche drei Schieferproben wurden auch auf Phosphorsäure geprüft. Das Resultat war ein verneinendes.

Obige Analysen bestätigen meine schon früher durch eigene qualitative Untersuchungen verstärkte Vermuthung, dass die meisten dieser hellgrünen, weissen, bräunlichen und grauen perlmutterglänzenden Schiefer, welche wie Talkschiefer aussehen, *keine Talkschiefer*, sondern eher *Thonschiefer* sind, wenn wir diesen etwas vagen und veralteten Namen, für die so sehr varirenden thonerdereichen Silikate unseres krystallinischen Schiefergebietes beibehalten wollen. Weitere Analysen wären sehr wünschenswerth.

lichste Vereinfältigung neuer Verbindungen und deren Einreihung in das typische Fachwerk als auf die Erweiterung des Verständnisses allgemeiner, einfacher und längst bekannter Thatsachen gerichtet, wesshalb man sich auch nicht wundern darf, wenn Erscheinungen, welche ausserhalb des Gesichtskreises der heutigen Chemiker liegen, wenig oder gar nicht beachtet werden, obwohl sicherlich die Zeit kommen wird, wo dieselben Gegenstand allgemeiner Aufmerksamkeit sein und zum Weiterbau der Wissenschaft ihre Verwendung finden werden.

Ich kann nicht umhin, schliesslich noch auf einen von Liebig schon längst ausgesprochenen Satz hinzuweisen, welchem gemäss ein im Zustande der Thätigkeit begriffener Körper eine Wirkung hervorbringt, die darin besteht, dass dieser zweite Körper sich verhält als ob er ein Theil oder Bestandtheil des Erstern wäre, falls der zweite Körper Verbindungen einzugehen oder Umsetzungen zu erleiden vermag, ähnlich denen des ersten Körpers.

Eine Reihe der von mir in älterer und neuerer Zeit ermittelten, die langsame Oxidation unorganischer und organischer Materien betreffenden Thatsachen sind so, dass sie im Einklange mit dem Liebig'schen Satze stehen. Wie meine Versuche gezeigt haben, vermag z. B. das Terpentinöl für sich allein Sauerstoff aufzunehmen, um damit einerseits Harze u. s. w., anderseits aber auch eine Verbindung zu bilden, welche in wesentlichen Beziehungen dem Wasserstoffsuperoxid analog, d. h. in welcher das Wasser durch das Terpentinöl vertreten ist. Setzt man das reine Terpentinöl in Berührung mit Wasser der Einwirkung des Sauerstoffes aus, so finden unter diesen Umständen zwar immer noch die vorhin bezeichneten Vorgänge statt, es nimmt aber überdiess auch das Wasser noch Sauerstoff auf, um Wasserstoffsuperoxid zu bilden, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das dem Oele beigegebene Wasser

dem Sauerstoffe gegenüber gerade so sich verhält, als ob es ein Theil des Camphens selbst wäre. Und Fälle ganz ähnlicher Art habe ich in neuester Zeit eine ziemlich grosse Anzahl aufgefunden.

In die gleiche Cathegorie von Thatsachen fallen auch die in der voranstehenden Mittheilung gemachten Angaben über die Beschleunigung der Oxidation des wasserfreien Weingeistes und der hievon abhängigen HO_2-Bildung, welche durch die Anwesenheit des Terpentinöles, Petroleums, Mastix u. s. w. bewerkstelliget wird.

Die Ansichten, welche mich bei meinen Untersuchungen über die langsame Oxidation der Körper und zur Ermittelung der angedeuteten Thatsachen geleitet haben, nämlich die Annahme der chemischen Polarisirbarkeit oder Spaltbarkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes durch gewichtige Agentien, stehen zwar zu dem erwähnten Liebig'schen Satze in keiner unmittelbaren Beziehung, welcher Umstand jedoch nach meinem Dafürhalten weder zu Ungunsten meiner Hypothese gedeutet werden noch die Richtigkeit des besagten Satzes in Frage stellen kann, falls man den Sinn des Ausdruckes „ein in Thätigkeit begriffener Körper" nicht in zu enge Grenzen einschliesst.

CHEMIE.

Ueber die durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe und andern kohlenwasserstoffreichen Materien bewirkte Beschleunigung der Oxidation des wasserfreien Weingeistes und der damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxid.

Von Prof. C. F. SCHÖNBEIN.

In einer früheren Mittheilung wurde angegeben, dass ähnlich dem Aether, Methyl- und Amylalkohol auch der wasserfreie Weingeist mit beleuchtetem Sauerstoffgas Wasserstoffsuperoxid erzeuge, jedoch ungleich langsamer, als diess die drei erstgenannten Flüssigkeiten thun. In derselben Abhandlung ist die weitere Angabe enthalten, dass unter den gleichen Umständen alle flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Weise Sauerstoff aufnehmen, dass ein Theil des verschluckten Gases oxidirende Wirkungen hervorbringe, ein anderer Theil aber im beweglichen Zustande verbleibe, d. h. aus den erwähnten Flüssigkeiten auf andere Substanzen z. B. unter der Mitwirkung der Blutkörperchen auf das im Weingeist gelöste Guajak oder ohne irgend eine Vermittelung auf SO_2 u. s. w. sich übertragen lasse, wobei noch bemerkt wurde, dass ohne die Anwesenheit von Wasser die gleichen Kohlenwasserstoffe kein Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen vermöchten.

Mehrere Gründe liessen mich vermuthen, dass die Anwesenheit besagter Kohlenwasserstoffe im wasserfreien

Weingeiste, die Oxidation dieses Alkohols und damit auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxid beschleunigen werde, was in der That der Fall ist, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird.

Wurde ein Gemisch von 75 Grammen wasserfreien Weingeistes und 25 Grammen reinsten Terpentinöles in einer zweilitergrossen lufthaltigen Flasche unter häufigem Schütteln der Einwirkung kräftigen Sonnenlichtes ausgesetzt, so konnte man darin mittelst Chromsäurelösung schon nach wenigen Tagen deutlichst HO_2 nachweisen und liess man die besonnete Luft eine Woche lang auf den camphenhaltigen Weingeist einwirken, so erwies sich derselbe so stark HO_2-haltig, dass er durch die besagte Säurelösung tief lasurblau gefärbt wurde. Schied man mittelst Wassers das Terpentinöl aus dem Gemische ab, so enthielt das Camphen zwar noch eine merkliche Menge übertragbaren Sauerstoffes, wie ich mich hievon mit Hülfe der von mir früher angegebenen Reagentien leicht überzeugen konnte, aber keine Spur von Wasserstoffsuperoxid, welches mit dem Weingeist zum Wasser gieng. Da unter sonst gleichen Umständen der reine Weingeist Monate lang mit beleuchteter Luft in Berührung stehen muss, damit er durch Chromsäurelösung eben so tief gebläuet werde, als der camphenhaltige Alkohol, welcher nur wenige Tage hindurch der Einwirkung der besonneten Luft ausgesetzt gewesen, so erhellt hieraus, dass die Anwesenheit des Terpentinöles im wasserfreien Weingeiste die Bildung des Wasserstoffsuperoxides in auffallendster Weise beschleunige. Da das genannte Oel ohne die Gegenwart von Wasser kein HO_2 zu erzeugen vermag, so darf man wohl annehmen, dass das im camphenhaltigen Alkohol auftretende Superoxid vom Weingeist und von atmosphärischem Sauerstoff abstamme, wesshalb es sich nun fragt, in welcher Weise das Terpen-

tinöl die Oxidation des Weingeistes, beziehungsweise die HO_2-Bildung beschleunige.

Die Thatsache, dass ein Theil des vom Terpentinöl aufgenommenen Sauerstoffes in einem übertragbaren Zustande sich befindet, möchte zunächst vermuthen lassen, dass die in Frage stehende Beschleunigung der HO_2-Bildung auf dem Abtreten solchen beweglichen Sauerstoffes an den Weingeist beruhe, d. h. darauf, dass das Camphen den von ihm der Luft entnommenen Sauerstoff theilweise dem beigemischten Alkohol eben so überlasse, wie das Stikoxid den von ihm der Atmosphäre entzogenen Sauerstoff an die schweflichte Säure abgibt, um sie zu SO_3 zu oxidiren, Wäre diese Vermuthung gegründet, so müsste O-haltiges Terpentinöl für sich allein mit dem Weingeiste Wasserstoffsuperoxid erzeugen, was in der That auch geschiehet, obwohl diese HO_2-Bildung in sehr langsamer Weise erfolgt. wie man daraus abnehmen kann, dass in einem Gemisch aus drei Theilen wasserfreien Weingeistes und einem Theile Terpentinöles bestehend, welches volle 5% übertragbaren Sauerstoffes enthielt und daher mit wässriger schweflichter Säure vermischt in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Bildung von SO_3 sich ziemlich stark erhitzte erst nach mehreren Wochen mittelst Chromsäurelösung Spuren von Wasserstoffsuperoxid erkennen liess. Da nach obigen Angaben ein gleiches aus wasserfreiem Weingeist und vollkommen sauerstofffreiem Terpentinöl bestehendes Gemisch, nachdem es nur eine Woche lang mit stark beleuchteter Luft in Berührung gestanden hatte, schon so reich an HO_2 sich erwies, dass es durch gelöste Chromsäure tief gebläuet wurde, so darf man aus diesen beiden Thatsachen wohl schliessen, dass das Terpentinöl noch auf eine andere Weise als durch die Abtretung seines beweglichen Sauerstoffes an den Weingeist die fragliche Bildung des Wasserstoffsuperoxides beschleunige und zwar muss

man, wie mir scheint annehmen, dass gerade diese andere Wirkungsweise die Hauptursache der in Rede stehenden Beschleunigung sei.

Wie schon anderwärts von mir angegeben worden, nimmt das Terpentinöl den besonneten Sauerstoff ziemlich rasch in der Weise auf, dass ein Theil des Letztern zur Bildung von Harzen, Ameisensäure u. s. w. verwendet wird, während ein anderer Theil des verschluckten Gases mit unzersetztem Camphen zu einer dem Wasserstoffsuperoxid analogen Verbindung zusammentritt, welche Vorgänge nach meiner Betrachtungweise auf dem durch das Terpentinöl und Sonnenlicht bewirkten Auseinandergehen des neutralen Sauerstoffes in ⊕ und ⊖ beruhen.

Da nun erfahrungsgemäss das genannte Camphen ungleich rascher als der Weingeist den beleuchteten Sauerstoff aufnimmt, so muss ich meiner Hypothese gemäss annehmen, dass das Terpentinöl auch ungleich stärker polarisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirke, als diess der Weingeist thut und eben hierin der nächste Grund liege, wesshalb das besagte Camphen die Oxidation des mit ihm vermischten Alkoholes, und somit auch die hievon abhängige HO_2-Bildung beschleunige. Ich denke mir nämlich die Sache so: der durch das Terpentinöl polarisirte Sauerstoff d. h. das aus dem atmosphärischen O hervorgehende ⊕ und ⊖, welche beide man selbstverständlich im Augenblicke ihres Auftretens als noch chemisch ungebunden sich zu denken hat, theilt sich zwischen dem vorhandenen Camphen und Weingeiste, wodurch einerseits Harze, Säuren u. s. w., anderseits ⊕-haltige Verbindungen erzeugt werden und zwar was die Letztern betrifft, auf Seite des Terpentinöles ein Camphenantozonid, auf derjenigen des Weingeistes das Wasserstoffsuperoxid.

Dass der durch einen oxidirbaren Körper chemisch erregte Sauerstoff zwischen der erregenden Materie und

einer ihr beigegebenen Substanz sich theilen könne, zeigt das durch den Phosphor hervorgerufene Ozon. Schüttelt man in einer verschlossenen Flasche atmosphärische Luft mit warmem Wasser und geschmolzenem Phosphor zusammen, so wird alles unter diesen Umständen auftretende Ozon sofort zur Oxidation des vorhandenen Phosphors verwendet, fügt man aber dem Wasser Indigolösung zu, so nimmt auch der Farbstoff ozonisirten Sauerstoff auf, wodurch er zu Isatin oxidirt d. h. entbläuet wird, welche Wirkung bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff nicht hervorzubringen vermag.

Ebenso theilt sich meinen neulichen Angaben gemäss das bei der Behandlung des Terpentinöles mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff auftretende ⊕ zwischen Oel und Wasser so, dass in Folge hievon wie ein Camphenantozonid so auch Wasserstoffsuperoxid gebildet wird, welche letztere Verbindung weder der neutrale Sauerstoff noch das Ozon mit dem Wasser zu erzeugen vermag.

Obwohl ich über den Gegenstand noch keine Versuche angestellt habe, so ist es für mich doch sehr wahrscheinlich, dass weingeisthaltiges Terpentinöl unter sonst gleichen Umständen weniger Sauerstoff aufnimmt, als diess das reine Oel thun würde, mit andern Worten, dass die Oxidation des Weingeistes auf Kosten derjenigen des Terpentinöles beschleuniget werde, wie sicherlich in dem vorhin erwähnten Falle die Oxidation des Indigos diejenige des Phosphors beeinträchtigen muss.

Da ausser dem Terpentinöl auch die übrigen Camphene und sonstigen flüssigen Kohlenwasserstoffe ungleich rascher als der wasserfreie Weingeist den beleuchteten Sauerstoff aufnehmen, so lag die Vermuthung nahe, dass sie ähnlich dem Terpentinöl die Oxidation des Weingeistes und daher auch die damit verknüpfte HO_2-Bildung zu beschleunigen vermögen, welche Wirkung sie in der That auch hervor-

bringen. Ein Gemisch von vierzig Grammen wasserfreien Weingeistes und zehn Grammen Petroleums in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, zeigt sich schon nach wenigen Tagen so HO_2-haltig, dass es durch Chromsäurelösung deutlichst gebläuet wurde und liess man auf den petroleumhaltigen Weingeist die beleuchtete Luft eine Woche lang einwirken, so färbte er sich mit der genannten Säure tief lasurblau. Beim Vermischen desselben mit Wasser gieng ebenfalls alles vorhandene HO_2 nebst dem Alkohol an jene Flüssigkeit über, während das abgeschiedene Petroleum noch ⊕ enthielt, wie daraus erhellte, dass die Flüssigkeit durch Chromsäure nicht im Mindesten gebläuet wurde, wohl aber mit Hülfe der Blutkörperchen die Guajaktinctur tiefblau zu färben vermochte. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit wachholderölhaltigem Weingeist erhalten. Mit andern als den genannten flüssigen Kohlenwasserstoffen habe ich noch keine Versuche angestellt, es lässt sich jedoch kaum daran zweifeln, dass bezüglich der besprochenen Wirksamkeit sie alle dem Terpentinöl und Petroleum gleichen werden, wie die oben erwähnten Thatsachen es überhaupt wahrscheinlich machen, dass noch viele andere kohlenwasserstoffreiche Materien die Oxidation des Weingeistes und die dadurch bedingte HO_2-Bildung beschleunigen werden.

Von einigen Harzen und dem gewöhnlichen Kampfer habe ich mich bereits durch Versuche überzeugt, dass sie in augenfälligster Weise diese Wirkung hervorbringen, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden. Eine Lösung von zwei Grammen Resina alba in zwanzig Grammen wasserfreien Weingeistes in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln eine Woche lang der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, erwies so HO_2-haltig, dass sie durch Chromsäurelösung ziemlich

tief lasurblau gefärbt wurde, und in ganz ähnlicher Weise verhielt sich eine gleich beumständete Lösung des Mastix und Kampfers, obwohl letzterer etwas schwächer wirkt als die genannten Harze, welche Thatsachen eine frühere Angabe über das Verhalten der in Weingeist gelösten harzigen Materien zum atmosphärischen Sauerstoff zu vervollständigen und zu berichtigen geeignet sind.

Der Einfluss, welchen das Terpentinöl, Petroleum u. s. w. auf das Verhalten des wasserfreien Weingeistes zum Sauerstoff ausüben, lässt vermuthen, dass es noch viele andere als die erwähnten Fälle gebe, wo die Anwesenheit einer sauerstoffgierigen Materie auf die Oxidation einer andern damit in Berührung stehenden Substanz beschleunigend einwirkt und es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass die Ermittelung derartiger Thatsachen für die Theorie der Oxidation von Bedeutung sein müssten. Ueberhaupt dürften die in meinen letzten Mittheilungen gemachten Angaben den thatsächlichen Beweis liefern, dass wir noch ziemlich weit davon entfernt sind, den wichtigsten und häufigsten aller chemischen Vorgänge: die langsame durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligte Oxidation organischer Materien vollständig zu kennen. Ich wenigstens bin der Ansicht, dass auf diesem Gebiete chemischer Forschung noch Vieles gefunden werden muss, ehe wir im Stande sein werden, eine genügende Theorie der Oxidation zu begründen, wozu selbstverständlich vor Allem eine vollständige Kenntniss aller der Umstände erforderlich ist, welche auf diesen Vorgang einen mittel- oder unmittelbaren Bezug haben. Bis jetzt scheint jedoch der wissenschaftliche Werth derartiger Untersuchungen noch nicht so hoch angeschlagen zu werden, als der Gegenstand es nach meinem Dafürhalten verdiente, und dass sich hoffen liesse, es werde dieses Feld der Forschung sobald von Vielen betreten werden. Die dermaligen Bestrebungen sind mehr auf mög-

lichste Vereinfältigung neuer Verbindungen und deren Einreihung in das typische Fachwerk als auf die Erweiterung des Verständnisses allgemeiner, einfacher und längst bekannter Thatsachen gerichtet, wesshalb man sich auch nicht wundern darf, wenn Erscheinungen, welche ausserhalb des Gesichtskreises der heutigen Chemiker liegen, wenig oder gar nicht beachtet werden, obwohl sicherlich die Zeit kommen wird, wo dieselben Gegenstand allgemeiner Aufmerksamkeit sein und zum Weiterbau der Wissenschaft ihre Verwendung finden werden.

Ich kann nicht umhin, schliesslich noch auf einen von Liebig schon längst ausgesprochenen Satz hinzuweisen, welchem gemäss ein im Zustande der Thätigkeit begriffener Körper eine Wirkung hervorbringt, die darin besteht, dass dieser zweite Körper sich verhält als ob er ein Theil oder Bestandtheil des Erstern wäre, falls der zweite Körper Verbindungen einzugehen oder Umsetzungen zu erleiden vermag, ähnlich denen des ersten Körpers.

Eine Reihe der von mir in älterer und neuerer Zeit ermittelten, die langsame Oxidation unorganischer und organischer Materien betreffenden Thatsachen sind so, dass sie im Einklange mit dem Liebig'schen Satze stehen. Wie meine Versuche gezeigt haben, vermag z. B. das Terpentinöl für sich allein Sauerstoff aufzunehmen, um damit einerseits Harze u. s. w., anderseits aber auch eine Verbindung zu bilden, welche in wesentlichen Beziehungen dem Wasserstoffsuperoxid analog, d. h. in welcher das Wasser durch das Terpentinöl vertreten ist. Setzt man das reine Terpentinöl in Berührung mit Wasser der Einwirkung des Sauerstoffes aus, so finden unter diesen Umständen zwar immer noch die vorhin bezeichneten Vorgänge statt, es nimmt aber überdiess auch das Wasser noch Sauerstoff auf, um Wasserstoffsuperoxid zu bilden, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das dem Oele beigegebene Wasser

dem Sauerstoffe gegenüber gerade so sich verhält, als ob es ein Theil des Camphens selbst wäre. Und Fälle ganz ähnlicher Art habe ich in neuester Zeit eine ziemlich grosse Anzahl aufgefunden.

In die gleiche Cathegorie von Thatsachen fallen auch die in der voranstehenden Mittheilung gemachten Angaben über die Beschleunigung der Oxidation des wasserfreien Weingeistes und der hievon abhängigen HO_2-Bildung, welche durch die Anwesenheit des Terpentinöles, Petroleums, Mastix u. s. w. bewerkstelliget wird.

Die Ansichten, welche mich bei meinen Untersuchungen über die langsame Oxidation der Körper und zur Ermittelung der angedeuteten Thatsachen geleitet haben, nämlich die Annahme der chemischen Polarisirbarkeit oder Spaltbarkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes durch gewichtige Agentien, stehen zwar zu dem erwähnten Liebig'schen Satze in keiner unmittelbaren Beziehung, welcher Umstand jedoch nach meinem Dafürhalten weder zu Ungunsten meiner Hypothese gedeutet werden noch die Richtigkeit des besagten Satzes in Frage stellen kann, falls man den Sinn des Ausdruckes „ein in Thätigkeit begriffener Körper“ nicht in zu enge Grenzen einschliesst.

Chemische Untersuchungen

von

Dr. WERNER SCHMID.

Zur Muriumtheorie.

Da die Theorie von der Zusammengesetztheit der Halogene immer noch Anhänger zählt, indem sowohl die Analogie der Haloïdsalze mit den Sauerstoff haltigen dazu Anlass giebt, als auch neuerdings von Herrn Prof. Schönbein ausserordentlich wichtige und höchst consequente experimentelle, endlich spectralanalytische Daten sind beigebracht worden, die kaum einer Ablehnnng der Muriumtheorie Raum lassen, so dürfte es wohl nicht zu rügen sein, wenn nochmals alle möglichen Fälle, auf welche Chlor (resp. Chloride) reduzierbar sein könnte, kritisch gesichtet und durch den Versuch ergründet würden.

Bedarf nun auch nach meiner Ansicht die Theorie keiner weitern Vertheidigung, so mag es doch nicht unpassend sein, zu bemerken, dass sie keineswegs mit der typischen Anschauung in Conflikt kommt, wenn man also schreibt

$$\text{Chlor} = \begin{matrix}\text{Cl}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}\text{MuO}^2\\\text{MuO}^2\end{matrix}\Big\} \qquad \text{Typus Wasserstoff}$$

$$\text{oder } \begin{matrix}\text{MuO}\\\text{MuO}\end{matrix}\Big\} O^2 \qquad \text{„ Wasser,}$$

$$\text{Chlorwasserstoff} = \begin{matrix}\text{H}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}\text{Mu}\\\text{H}\end{matrix}\Big\} O^2 \quad \text{„} \quad \text{„}$$

wie jede einbasische Säure, mit einem substituirbaren H, so dass z B.:

Kaliumhydrat + Chlorwasserstoff = Chlorkalium + Wasser

$$\left\{\begin{matrix} \begin{matrix}\text{K}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\ominus & + & \begin{matrix}\text{H}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\} & = & \begin{matrix}\text{K}\\\text{Cl}\end{matrix}\Big\} & + & \begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\ominus \\ \begin{matrix}\text{K}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\ominus & + & \begin{matrix}\text{Mu}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\ominus & = & \begin{matrix}\text{Mu}\\\text{K}\end{matrix}\Big\}\ominus & + & \begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\Big\}\ominus \end{matrix}\right.$$

Bei diesem Anlass mag daran erinnert werden, dass man früher freies Chlor = MuO^3 annahm (wie z. B. noch in Otto's neuester Auflage), dass aber ausser andern Verhältnissen schon die angenommene Analogie mit Fluor dagegen spricht, indem dessen Radikal (das Fluorogen) alsdann das Atomgewicht (19—3.8) = —5 hätte (Kopp).

Die Erfahrung — und es erklärt sich diese gewiss grossentheils aus der Wahrscheinlichkeit, dass MuO^2,—MuO präformiert enthält, so dass diess Salzsäureanhydrid mehr Aussicht verspräche, — hat nun bekanntlich gezeigt, dass physikalische „Agentien“ keine Isolierung möglich machen, sowie dass chemische nicht zu reducieren vermögen, i. e. entweder gar nicht einwirken oder sich geradezu mit der Atomgruppe MuO^2 vereinigen.

Aehnlich verhält es sich aber auch mit den Bestrebungen, Murium aus den Chloriden abzuscheiden, obwohl diese $\left(\begin{matrix}\text{Mu}\\\text{R}\end{matrix}\Big\}\ominus\right)$ Murium und Sauerstoff nicht so eng gebunden enthalten wie das Chlor; einen Körper, der O entzieht, nicht geradezu MuO^2, kennen wir nicht. Wohl dürften wir diese Annahme festhalten, die Bildung von Murium oder eines Muriummetalls; aber sie erscheint bloss eine vorübergehende z. B.:

(1) Chlormetall + Wasserstoff = Muriummetall + Wasser = Chlorwasserstoff + Metallwasserstoff

$$\left.\begin{matrix}Mu\\R\end{matrix}\right)\ominus + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right) = \left.\begin{matrix}Mu\\R\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)\ominus = \left.\begin{matrix}Mu\\H\end{matrix}\right)\ominus + R + H$$

(Process der Reduction eines Chlormetalls durch Wasserstoff.)

Es wäre denkbar, dass Chlorwasserstoff und Wasserstoff sich zersetzen, also nicht bloss in der Art wie (H durch Metall vertreten);

$$(2)\quad 2\left(\left.\begin{matrix}Mu\\H\end{matrix}\right)\ominus\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Mu\end{matrix}\right)\ominus\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)$$

(Process zwischen Metall und Salzsäure), sondern auch (Na resp. H vertritt Mu):

$$(3)\quad 2\left(\left.\begin{matrix}Mu\\H\end{matrix}\right)\ominus\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right) = \left.\begin{matrix}Mu\\Mu\end{matrix}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)\ominus\right).$$

Der Process mit Chlorwasserstoff und Wasserstoff enthält sonach eine Möglichkeit; da Chlor und Wasserstoff sich ebenfalls zu Chlorwasserstoff verbinden, so könnte man direkt diese beiden Stoffe zur Wechselwirkung bringen, was aus mehreren Gründen nicht sehr angenehm ist.

Es sei hier erinnert, dass Chlorwasserstoff sich bei keiner Temperatur zersetzt, auch nicht in Berührung mit glühender Kohle, dass er aber mit Sauerstoff unter diesen Bedingungen Wasser und Chlor gibt; es war diess beim Experiment zu berücksichtigen.

Zur Untersuchung dieser Frage, in welcher mir Herr Hofrath Fresenius die freundlichste Unterstützung gewährte, schien es mir zweckmässig, die Gase erst mittelst eines Apparates, der sie rein und beliebig regulierbar lieferte, durch ein glühendes Porzellanrohr zu treiben, um dahinter die Bildung von Wasser zu beobachten.

Der ganze Apparat ist in nebenstehendem Schema anben; die Gase waren, wie sie in *f* eintraten, absolut rein.

Taf II. Fig. I.

[*a* Rotorte mit reinem Kochsalz und reiner Schwefelsäure, *b*, *d*, *e* Trockenröhren mit SO^3, *h* constantes Wasserstoffapparat, *i* Schwefelsäure, *k* HgCl (HS), *l* Kali, *m*, *n* SO^3, *o* glühendes Kupfer, *p*, *q*, *r* Natronkalk, SO^3, *s* Apparat zur Prüfung des Wasserstoffs, *g* Sicherheitsrohr, *U* Porzellanröhre mit Porzellanstücken und Ofen, *v* Reaction auf Wasser, *v'* ebenso für HO^2, *t*, *w*, *y* Chlorcalcium, *S* Schraubenquetschhähne, *z* Gaswanne (wie *g*), im innern Gefässe Quecksilber, im äussern Wasser, *f* Mischgefäss. — Der Chlorwasserstoff war völlig rein, denn er wurde ganz absorbiert.]

Die Ausführung des Versuchs könnte leicht zu Täuschungen Anlass geben; das Rohr *U* enthielt Porzellanstücke mit theilweise rauhen Flächen; an diesen bleibt selbst in Glühhitze Luft adhärieren; sowie nun aber das Gasgemenge durchgeht, condensiert sich in *v* Wasser. Wird dagegen — und diess ist das Resultat meines Versuches — erst bloss Wasserstoff bei Weissglut durchgeleitet, so geht aller Sauerstoff des Luftrückstandes als Wasser weg, und bei weiterem Zuleiten von Chlorwasserstoff erhält man bei keiner Temperatur und bei keinem Mischungsverhältnisse auch nur den leisesten Hauch von Wasser, noch Gewichtsvermehrung des vorgelegten Chlorcalciums; Wasserstoffhyperoxid — vielleicht denkbar — zeigte Wasser (*v'*), durch welche das geglühte Gasgemenge geleitet war, nicht.

Da es vielleicht Chemiker gibt, welche eine Zusammengesetztheit des Chlors, aber ohne Sauerstoff annehmen, so darf wohl der Umstand Erwähnung finden, dass das Rohr nach dem Glühen rein, die Porzellanscherben an den rauhen Flächen gelb von (untersuchtem) Eisenchlorid waren.

Ich habe in der Folge auch das Verhalten von Jod zu Wasserstoff in Gemeinschaft mit dem Engländer John Wommersley näher erforscht und bemerke, dass die Angaben der Autoren differieren, indem die Einen jede Ein-

wirkung läugnen, die Andern sie für äusserst gering annehmen; in jedem Falle durfte ich also das „Element“ Jod verwenden, da ja leicht überschüssiger Wasserstoff zu beschaffen war. Das Jod wurde durch Sublimation seines Gemenges mit Jodkalium gereinigt und in eine Doppelkugelröhre gebracht, welche in obgenanntem Apparate direkt zwischen *U* und *r* eingeschaltet war, so dass also (*g* bis *f* wegfiel und) der Wasserstoff über das Jod wegstrich.

Als nun nach dem Anheizen des Ofens der Wasserstoff eine Zeit lang durchgegangen war und das Jod leicht erwärmt wurde, trat eine sehr starke Entwicklung von Jodwasserstoffgas ein (welches untersucht wurde); bei höherer Erhitzung des Jods, wie also dessen Dampf in bedeutenderer Menge mit Wasserstoff zusammentrat, rannen braunrothe Tropfen in ein vorgeschlagenes *U*-Rohr und sammelten sich in demselben zur Flüssigkeit. In diesem Versuch war das Gas nach aussen durch Chlorcalcium abgesperrt und unter gewöhnlichem Druck; die Flüssigkeit ist nicht eine Lösung von Jod in Jodwasserstofflösung — unrichtig wohl Wasserstoffhyperjodid genannt, — sondern eine Verbindung von Jod mit wasserfreiem gasförmigem Jodwasserstoff — das wirkliche Wasserstoffhyperjodid.

Das von Wasser unabsorbierbare Gas war immer reiner Wasserstoff; die Porzellanröhre enthielt wieder keine neue Substanz; sie blieb vollkommen blank.

Ich dachte, diese Untersuchungen, obwohl sie ein negatives Resultat ergaben, einerseits weil diess vollkommen genau ist, anderseits um einer Wiederholung vorzubeugen, in die Oeffentlichkeit bringen zu dürfen; nach meiner Ansicht bleiben — die Gleichungen (1) und (3) in Combination mit dem Versuch, deuten eine Wasserzersetzung an — für experimentelle Arbeiten noch die Chloride anderer Nicht-

metalle übrig, und obwohl unsre Versuche wahrscheinlich daran scheitern, dass wir das richtige physikalische Agens zur Herbeiführung einer Zersetzung noch nicht kennen oder noch nicht gehörig angewandt haben, so bleibt doch noch eine Hoffnung. Zum Schluss sei erlaubt, auf das Unpassende hinzuweisen, in allen Halogenen Murium anzunehmen, indem diese Körper, gerade weil von gleicher Constitution, ein Chloro-, Bromo- und Jodogen von sehr verschiedenem Atomgewicht enthalten. (April 66).

Polarisation des Sauerstoffs durch Wärme.

Taf. II. Fig. II.

Es ist eine Frage von der äussersten Wichtigkeit, ob Sauerstoff durch blosse Wärme kann polarisiert werden; denn es fällt mit der Bejahung derselben die Erklärung der Allotropisierung durch die sich oxidierenden Körper selbst weg. Ich habe zu dem Ende den Deville'schen Dissociationsapparat angewendet und mit den in der Figur ersichtlichen Röhren und Kolben für Reinigung des dem Gasometer entströmenden Sauerstoffs und für Ermittlung des aus dem Dissociationsrohr tretenden verbunden. Zu dem Versuch wurde die Messingröhre, da sie sich mit Oxydul bekleidete, vergoldet. Obwohl das Wasser während der Operation sich kaum erwärmte, war das Gold schwach angegriffen, bräunlich-matt geworden. Ozon trat nie auf; das in (1) vorgeschlagene Wasser reagierte dagegen schwach, aber gegen die empfindlichen Reagentien vollkommen deutlich auf Wasserstoffsuperoxyd. (Mai 66).

---

bringen. Ein Gemisch von vierzig Grammen wasserfreien Weingeistes und zehn Grammen Petroleums in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, zeigt sich schon nach wenigen Tagen so HO_2-haltig, dass es durch Chromsäurelösung deutlichst gebläuet wurde und liess man auf den petroleumhaltigen Weingeist die beleuchtete Luft eine Woche lang einwirken, so färbte er sich mit der genannten Säure tief lasurblau. Beim Vermischen desselben mit Wasser gieng ebenfalls alles vorhandene HO_2 nebst dem Alkohol an jene Flüssigkeit über, während das abgeschiedene Petroleum noch ⊕ enthielt, wie daraus erhellte, dass die Flüssigkeit durch Chromsäure nicht im Mindesten gebläuet wurde, wohl aber mit Hülfe der Blutkörperchen die Guajaktinctur tiefblau zu färben vermochte. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit wachholderölhaltigem Weingeist erhalten. Mit andern als den genannten flüssigen Kohlenwasserstoffen habe ich noch keine Versuche angestellt, es lässt sich jedoch kaum daran zweifeln, dass bezüglich der besprochenen Wirksamkeit sie alle dem Terpentinöl und Petroleum gleichen werden, wie die oben erwähnten Thatsachen es überhaupt wahrscheinlich machen, dass noch viele andere kohlenwasserstoffreiche Materien die Oxidation des Weingeistes und die dadurch bedingte HO_2-Bildung beschleunigen werden.

Von einigen Harzen und dem gewöhnlichen Kampfer habe ich mich bereits durch Versuche überzeugt, dass sie in augenfälligster Weise diese Wirkung hervorbringen, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden. Eine Lösung von zwei Grammen Resina alba in zwanzig Grammen wasserfreien Weingeistes in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln eine Woche lang der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, erwies sich so HO_2-haltig, dass sie durch Chromsäurelösung ziemlich

tief lasurblau gefärbt wurde, und in ganz ähnlicher Weise verhielt sich eine gleich beumständete Lösung des Mastix und Kampfers, obwohl letzterer etwas schwächer wirkt als die genannten Harze, welche Thatsachen eine frühere Angabe über das Verhalten der in Weingeist gelösten harzigen Materien zum atmosphärischen Sauerstoff zu vervollständigen und zu berichtigen geeignet sind.

Der Einfluss, welchen das Terpentinöl, Petroleum u. s. w. auf das Verhalten des wasserfreien Weingeistes zum Sauerstoff ausüben, lässt vermuthen, dass es noch viele andere als die erwähnten Fälle gebe, wo die Anwesenheit einer sauerstoffgierigen Materie auf die Oxidation einer andern damit in Berührung stehenden Substanz beschleunigend einwirkt und es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass die Ermittelung derartiger Thatsachen für die Theorie der Oxidation von Bedeutung sein müssten. Ueberhaupt dürften die in meinen letzten Mittheilungen gemachten Angaben den thatsächlichen Beweis liefern, dass wir noch ziemlich weit davon entfernt sind, den wichtigsten und häufigsten aller chemischen Vorgänge: die langsame durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligte Oxidation organischer Materien vollständig zu kennen. Ich wenigstens bin der Ansicht, dass auf diesem Gebiete chemischer Forschung noch Vieles gefunden werden muss, ehe wir im Stande sein werden, eine genügende Theorie der Oxidation zu begründen, wozu selbstverständlich vor Allem eine vollständige Kenntniss aller der Umstände erforderlich ist, welche auf diesen Vorgang einen mittel- oder unmittelbaren Bezug haben. Bis jetzt scheint jedoch der wissenschaftliche Werth derartiger Untersuchungen noch nicht so hoch angeschlagen zu werden, als der Gegenstand es nach meinem Dafürhalten verdiente, und dass sich hoffen liesse, es werde dieses Feld der Forschung sobald von Vielen betreten werden. Die dermaligen Bestrebungen sind mehr auf mög-

lichste Vereinfältigung neuer Verbindungen und deren Einreihung in das typische Fachwerk als auf die Erweiterung des Verständnisses allgemeiner, einfacher und längst bekannter Thatsachen gerichtet, wesshalb man sich auch nicht wundern darf, wenn Erscheinungen, welche ausserhalb des Gesichtskreises der heutigen Chemiker liegen, wenig oder gar nicht beachtet werden, obwohl sicherlich die Zeit kommen wird, wo dieselben Gegenstand allgemeiner Aufmerksamkeit sein und zum Weiterbau der Wissenschaft ihre Verwendung finden werden.

Ich kann nicht umhin, schliesslich noch auf einen von Liebig schon längst ausgesprochenen Satz hinzuweisen, welchem gemäss ein im Zustande der Thätigkeit begriffener Körper eine Wirkung hervorbringt, die darin besteht, dass dieser zweite Körper sich verhält als ob er ein Theil oder Bestandtheil des Erstern wäre, falls der zweite Körper Verbindungen einzugehen oder Umsetzungen zu erleiden vermag, ähnlich denen des ersten Körpers.

Eine Reihe der von mir in älterer und neuerer Zeit ermittelten, die langsame Oxidation unorganischer und organischer Materien betreffenden Thatsachen sind so, dass sie im Einklange mit dem Liebig'schen Satze stehen. Wie meine Versuche gezeigt haben, vermag z. B. das Terpentinöl für sich allein Sauerstoff aufzunehmen, um damit einerseits Harze u. s. w., anderseits aber auch eine Verbindung zu bilden, welche in wesentlichen Beziehungen dem Wasserstoffsuperoxid analog, d. h. in welcher das Wasser durch das Terpentinöl vertreten ist. Setzt man das reine Terpentinöl in Berührung mit Wasser der Einwirkung des Sauerstoffes aus, so finden unter diesen Umständen zwar immer noch die vorhin bezeichneten Vorgänge statt, es nimmt aber überdiess auch das Wasser noch Sauerstoff auf, um Wasserstoffsuperoxid zu bilden, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das dem Oele beigegebene Wasser

dem Sauerstoffe gegenüber gerade so sich verhält, als ob es ein Theil des Camphens selbst wäre. Und Fälle ganz ähnlicher Art habe ich in neuester Zeit eine ziemlich grosse Anzahl aufgefunden.

In die gleiche Cathegorie von Thatsachen fallen auch die in der voranstehenden Mittheilung gemachten Angaben über die Beschleunigung der Oxidation des wasserfreien Weingeistes und der hievon abhängigen HO_2-Bildung, welche durch die Anwesenheit des Terpentinöles, Petroleums, Mastix u. s. w. bewerkstelliget wird.

Die Ansichten, welche mich bei meinen Untersuchungen über die langsame Oxidation der Körper und zur Ermittelung der angedeuteten Thatsachen geleitet haben, nämlich die Annahme der chemischen Polarisirbarkeit oder Spaltbarkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes durch gewichtige Agentien, stehen zwar zu dem erwähnten Liebig'schen Satze in keiner unmittelbaren Beziehung, welcher Umstand jedoch nach meinem Dafürhalten weder zu Ungunsten meiner Hypothese gedeutet werden noch die Richtigkeit des besagten Satzes in Frage stellen kann, falls man den Sinn des Ausdruckes „ein in Thätigkeit begriffener Körper“ nicht in zu enge Grenzen einschliesst.

(Den 7. Nov. 1866) Herr Rathsherr PETER MERIAN.

Ueber den Bestand der naturwissenschaftlichen und mathematischen Abtheilung der öffentlichen Universitätsbibliothek

Es ist wohl sehr zweckmässig von Zeit zu Zeit auf den Zustand und den Wachsthum unserer öffentlichen Sammlungen einen allgemeinern Blick zu werfen, als die regelmässig an die h. Behörden eingegebenen Jahresberichte in der Regel darbieten.

Die wesentlichen Veränderungen in der Verwaltung der öffentlichen Bibliothek, welche das zu Anfang dieses Jahrs vom Grossen Rath erlassene neue Universitätsgesetz anordnet, und welche mit Beginn des nächstfolgenden ins Leben treten werden, geben die nächste Veranlassung einige nähere Mittheilungen zu machen über diejenige Abtheilung der Bibliothek, welche unsere Gesellschaft zunächst angeht, und an deren Vermehrung sie sowohl als Gesellschaft, als durch einzelne Beiträge ihrer Mitglieder, bisher sehr wesentlichen Antheil genommen.

Die Zählung der Bände zu Ende September dieses Jahrs ergibt nachstehendes Resultat:

	Bändezahl
Allgemeine Naturgeschichte und Zoologie	4917
Mineralogie und geographische Naturgeschichte	4481
Botanik und Landwirthschaft	602
Physik, Chemie und Gewerbskunde	6073
Gesellschaftsschriften	1520
Astronomie	1491
Mathematik	1323
Bändezahl im Ganzen	20407

Nicht mitgezählt sind die Lieferungen einzelner noch nicht vollendeter und folglich noch nicht gebundener und aufgestellter Werke, sowie eine Anzahl noch nicht zusammengebundener Brochüren.

Die botanischen Schriften sind eigentlich nicht hier, sondern in der gesonderten in der Amtswohnung der botanischen Anstalt befindlichen Bibliothek aufgestellt, deren Grundlage das Vermächtniss des im Jahr 1800 verstorbenen Professors Werner De Lachenal bildet. Was bei uns vorhanden ist, besteht fast ausschliesslich aus zufälligen Geschenken, vornehmlich landwirthschaftlicher Schriften.

Ebenso ist die Gewerbskunde nur auf untergeordnete Weise berücksichtigt, zunächst für den mehr theoretischen an Physik und Chemie sich anschliessenden Theil.

Unter der Rubrik Gesellschaftsschriften sind nur diejenigen allgemeinern Inhalts begriffen. Gesellschaftsschriften von vorzugsweise naturhistorischem Inhalt sind bei den betreffenden Abtheilungen der Naturgeschichte untergebracht.

Ueber den allmähligen Wachsthum unserer Bibliothek geben nachstehende Angaben nähere Auskunft.

Nach der im Jahr 1821 erfolgten Gründung des naturwissenschaftlichen Museums wurden im Jahr 1822 die auf allgemeine Naturgeschichte, Zoologie und Mineralogie bezüglichen Bücher, etwa 1400 Bände von der allgemeinen

Bibliothek ausgesondert, und, indem sie als integrirender Bestandtheil derselben verblieben, in dem damaligen Locale der naturhistorischen Sammlungen aufgestellt. Zu derselben Zeit wurde, um die vorhandenen Kräfte möglichst zu verbinden, durch Verkommniss mit der Naturforschenden Gesellschaft die Verfügung getroffen, dass die Gesellschaft auch ihre Bibliothek, unter Vorbehalt des Eigenthumsrechtes, mit der allgemeinen vereinigte. Durch diese Verbindung, und durch die Geschenke, welche dieser Abtheilung in besonders reichlichem Maasse zuflossen, wuchs deren Bändezahl bis Ende 1848, wo sie im neuerbauten Museumsgebäude wieder mit der allgemeinen Bibliothek gemeinsam aufgestellt wurde, auf mehr als 5600 an. Gegenwärtig beträgt sie, wie wir gesehen haben, 10,000. Die derselben sich anschliessende Abtheilung der Physik, Astronomie und Mathematik verdankt ihre hauptsächliche Ausdehnung dem Vermächtnisse des im Jahre 1829 verstorbenen Professors und Bibliothekars Daniel Huber. Die zu verschiedenen Zeiten vorgenommene Zählung der Bände der im neuen Local aufgestellten Bibliothek lieferte nachstehendes Ergebniss:

	Juli 1849	Jan. 1859	Zunahme.	Juni 1862	Zunahme.	Sept. 1866	Zunahme.	Allg. Zunahme seit 1849/51
Allgemeine Naturgesch. und Zoologie . .	2743	4101	1358	4458	357	4917	459	2174
Mineralogie u. geograph. Naturgeschichte .	3060	3791	731	4074	283	4481	407	1421
Botanik u. Landwirthsch.	(nicht signirt)	236	—	550	314	602	52	602
Physik, Chemie und Gewerbskunde . . .	4328 (Jan. 51)	5177	849	5478	301	6073	595	1745
Gesellschaftsschriften .	788	1040	252	1171	131	1520	349	732
Astronomie	1349	1403	54	1429	26	1491	62	142
Mathematik	1179	1269	90	1296	27	1323	27	144
	13147	17017	3324	18456	1439	20407	1951	6960
			236					
			3570					

Im Mittel also eine Zunahme von etwa 400 Bänden jährlich, im Laufe der letzten 17 Jahre.

Werfen wir einen Blick auf die Geschichte unserer Universitätsbibliothek im Allgemeinen, von welcher in der Festschrift zur Einweihung des neuen Museums am 26. Nov. 1849 eine Uebersicht gegeben worden ist, so dürfen wir unsern Naturforschern, seit den ältesten Zeiten bis auf unsere Gegenwart, das Zeugniss geben, dass sie sich besonders für ihre Vermehrung bethätigt haben. Die Mehrzahl der bedeutenderen Vermächtnisse zur Vermehrung der Bibliothek rühren von Naturforschern her. So bereits dasjenige von Professor Jakob Hagenbach vom Jahr 1649 von 336 Bänden naturhistorischer und medizinischer Bücher, für jene Zeit eine sehr beträchtliche Anzahl; ferner dasjenige der schönen botanischen Bibliothek von Professor Werner De Lachenal vom Jahr 1800, deren wir hier erwähnen müssen, wenn sie auch in unserer obigen Aufzählung nicht begriffen ist; endlich die von Professor Daniel Huber im Jahre 1829 vermachte reichhaltige physikalische, mathematische und astronomische Bibliothek. Wir dürfen auch der Beihülfe unserer Gesellschaft erwähnen, welche seit dem im Jahr 1821 abgeschlossenen Verkommniss, die Geldbeiträge ihrer Mitglieder und die durch Austausch ihrer Verhandlungen erworbenen Gesellschaftsschriften zur Vermehrung der öffentlichen Bibliothek bestimmt. Die fernern einzelnen Geschenke von mehr oder minderer Bedeutung, deren Reihe bereits im 16. Jahrhundert mit den 30 Bänden mathematischen und geographischen Inhalts des Mathematikers Vitus Ardisäus beginnt, und die auf sehr erfreuliche Weise bis auf unsere Zeit fortgedauert, können wir hier nicht näher aufzählen, sie haben aber in sehr erheblichem Maasse zur Ausstattung unserer Bibliothek beigetragen. Wir dürfen in einer Zeit, wo unsere Mitbürger durch eine so merkwürdige allgemeine Betheiligung an der akademischen Gesellschaft ihr Bestreben

beurkundet haben an den wissenschaftlichen Anstalten des Staates werkthätig mitzuwirken, die gegründete Hoffnung hegen, dass auch in der Zukunft deren freiwillige Mithülfe auch diesem Zweige der öffentlichen Sammlungen nicht fehlen wird.

Berichtigung.

Auf Pagina 598 beliebe man die Zeile 14 von oben folgendermaassen zu lesen:
„Körper eine Wirkung *auf einen andern* hervorbringt, die darin besteht, dass“

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

VIERTER THEIL. VIERTES HEFT.

BASEL.

SCHWEIGHAUSERISCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG.

1867.

ENTWICKLUNGSGESCHICHTE.

Ueber die erste Anlage des Wirbelthierleibes.*)

(Fortsetzung.)

Von Prof. WILHELM HIS.

> „Nach welchen Gesetzen die ursprünglich wenig verschiedenen morphologischen Elemente sich in die Mannigfaltigkeit der Organe umwandeln, ist eine wohl noch kaum ins Auge gefasste, aber doch für eine wahre, eindringende Erkenntniss des organischen Baues ganz unabweisbare Aufgabe, denn es muss einst erforscht werden, welche allgemeinen Verhältnisse alle Einzelnheiten bestimmter Thierformen erzeugen.“ v. Baer Entw. II, 85.

Das Gesetz des Wachsthums und seine Folgen.

Ich habe in einem frühern Vortrag versucht zu zeigen, wie bei der ersten Anlage des Wirbelthierkörpers zwei getrennte Keime sich betheiligen. Die beiden Keime scheiden sich streng, nach ihrer Abstammung nicht minder, als nach ihrer weitern Verwendung. Der Eine, den ich den Hauptkeim nannte, und der von der primitiven Eizelle abstammt, liefert das Material zum centralen und peripheri-

*) Mitgetheilt der naturforschenden Gesellschaft in Basel den 13. Februar 1867.

schen Nervensystem, zu den Muskeln, den Drüsen und den Oberhautgebilden. Der zweite oder Nebenkeim, von dem ich nachwies, dass er als eine rein mütterliche Mitgift anzusehen ist, liefert das Blut, die innere Gefässauskleidung, sowie das Bindegewebe und seine zahlreichen Verwandten Knorpel, Knochen u. s. w. Wie die aus dem Hauptkeim hervorgehenden Gewebe durch das ganze spätere Leben hindurch dem Proletariate der Bindesubstanzen gegenüber eine mehr aristokratische Stellung einnehmen, so übernimmt der Hauptkeim auch schon von Anbeginn an die Oberleitung bei der Körperbildung. Seine Produkte sind es, die zunächst die Ausführung des allgemeinen Körperplanes übernehmen und secundär erst wachsen von der Peripherie her, in der früher geschilderten Weise die Produkte des Nebenkeims in die Lückenräume hinein, welche in dem vom Hauptkeim errichteten Gebäude sind ausgespart geblieben.

Mein Wunsch geht nun dahin, heute Einiges über die beim ersten Körperaufbau wirksamen Kräfte mitzutheilen, zu zeigen, nach welchen Grundsätzen wir uns zunächst die Abschnürung des Embryonalkörpers von der Keimhaut, die Anlage und Gliederung seiner ersten Organe zu erklären haben. Ich muss von vornherein um Entschuldigung bitten, wenn ich zur Erklärung von Vorgängen, die von jeher zu den mysteriosesten im ganzen Gebiete der Physiologie gerechnet worden sind, ziemlich grob mechanische Principe herbeiziehe. Wir müssen eben die Natur nehmen, wie sie ist, und können uns schliesslich nur freuen, wenn wir sehen, wie sie auch bei Erreichung der allerhöchsten Leistungen mit den allereinfachsten Hülfsmitteln auskommt.

Der Hauptkeim bildet beim Hühnerei, von dem ich zunächst bei meinen Studien ausgegangen bin, eine kreisrunde Scheibe, die im Centrum nur unerheblich dicker ist, als an der Peripherie. Diese Scheibe wächst nun nach der Bebrütung durch Vermehrung der Zellen, aus denen sie

besteht, und zwar schreitet das Wachsthum nach der Fläche sowohl, als nach der Tiefe hin fort; die Platte gewinnt an Umfang und wird dicker. Sehr leicht lässt sich aber an senkrechten Durchschnitten erkennen, dass das Wachsthum nicht nach allen Richtungen mit gleicher Intensität fortschreitet; die Dicke der Platte wird bald an verschiedenen Punkten eine verschiedene. Für eine annähernde Beurtheilung mag es erlaubt sein, die Dicke der Keimscheibe als Maasstab des Wachsthums anzusehen. Schnitte, die in der Richtung der künftigen Körperaxe geführt sind, ergeben einen Punkt maximaler Dicke, von dem aus nach vorn die Dicke rasch, nach hinten aber sehr allmählig abnimmt.*) Ebenso zeigen Querschnitte einen Punkt maximaler Entwicklung, von dem aus nach den beiden Seiten hin die Dicke allmählig abfällt. Wir haben also eine Platte, die an einer bestimmten Stelle ihre grösste Dicke hat, von der Stelle aus nimmt nach verschiedenen Richtungen die Dicke ungleich ab, am raschesten nach vorn, langsamer nach den Seiten, am allmähligsten nach hinten. Wir wollen den Punkt maximaler Dicke als **Mittelpunkt des Wachsthums** bezeichnen; er fällt, soweit ich sehe, ziemlich genau in das Centrum der Keimscheibe. Nehmen wir den Punkt als Anfangspunkt eines Coordinatensystems, legen in der Längsrichtung des künftigen Körpers die Y-Axe (+ vorn), in der Querrichtung die X-Axe (+ rechts) und senkrecht zu deren beiderseitigen Ebene die Z-Axe (+

---

*) Diese und die folgende Schilderung bezieht sich wesentlich auf das obere Blatt, das von Anbeginn an weit über das untere prävalirt und wegen seines compaktern Gefüges auch eine weit sicherere Beurtheilung erlaubt. Bevor die Bildungen des Nebenkeimes dem Centrum sich genähert haben, tritt übrigens auch im untern Blatt die Dickeabnahme vom Centrum nach der Peripherie hin sehr entschieden zu Tage. Möglicher Weise existirt ein mit Bezug auf die Längsaxe symmetrisches Doppelmaximum.

oben), so können wir dem obigen gemäss sagen, es sei das Wachsthum der Keimscheibe eine Function von Ort und Zeit, die räumlich nur ein Maximum besitzt, die mit Bezug auf ihre $\pm$ x symetrisch ist und die nach $+$ y am raschesten, nach $-$ y am langsamsten abnimmt.

(In mathematischer Ausdrucksweise haben wir also Wachsthum $= W = F(x, y, z, t)$, oder wenn wir die Plattendicke als Ausgangspunkt annehmen:

$$z = f(x, y, t),$$

als Eigenschaften der Funktion ergeben sich die folgenden

$$f(x, +y, t) < f(x, -y, t)$$

$$f(+x, y, t) = f(-x, y, t)$$

$$f(+y, t) < f(\pm x, t) < f(-y, t)$$

endlich $2 f(x, t) > f(+y, t) + f(-y, t)$.

Es ist selbstverständlich, dass das Wachsthum auch noch von der Temperatur und von der chemischen Zusammensetzung des umgebenden Mediums sich abhängig erweist, d. h. wir haben $W = F(x, y, z, t, \vartheta, \chi)$, wo ϑ und χ Temperatur und chemische Zusammensetzung des umgebenden Mediums bedeuten mögen, die selbst wieder von t abhängige Funktionen sind; aber wir können für unsere Betrachtung, die sich zunächst auf die ersten Zeiten der Entwicklung bezieht, die beiden Functionen ϑ, und χ als constante annehmen, und somit bleibt unsere erst einfachere Darstellung vollständig gerechtfertigt. Wichtiger ist eine andere Complication, die durch die bald eintretende Faltung der Scheibe eintritt; von dem Moment der Faltung an werden wir nicht mehr jenes einfache Verhältniss behalten, dass z ein einziges Maximum besitzt. Die Einfachheit des Grundgesetzes lässt sich indess dadurch wieder herstellen, dass wir statt der XY Ebene die obere Fläche der gekrümmten Platte in das Coordinatensystem einführen, die Lage eines gegebenen Punktes wird alsdann durch die Länge zweier Bogen (x, y) gemessen, die in dem Punkt unter

rechtem Winkel sich schneiden, und die in zwei zur XZ und YZ Ebene parallelen Ebenen liegen. Für irgend einen gegebenen Schnitt haben wir die Länge der obern Biegungscurve vom Anfangspunkt bis zum gegebenen zu bestimmen und die Dicke der Platte senkrecht zu jener Curve zu nehmen.

Eine Bestimmung der Function f in früheren Entwicklungsperioden halte ich nicht für unmöglich. Mit Hülfe von guten Durchschnitten, die mit der Camera lucida gezeichnet sind, würden sich partielle Differentialgleichungen aufstellen lassen, die möglicher Weise integrirbar wären.

Ich habe keinen Grund anzunehmen, dass die oben erörterten Grundeigenschaften des Wachsthumsgesetzes, wie sie in den allerersten Zeiten so prägnant auftreten, späterhin sich ändern, und ich halte es für eine der nächsten Aufgaben, den speziellen Nachweis zu liefern, dass alle jene scheinbar partiellen Wucherungen, wie sie z. B. der Linsenbildung, der Drüsenbildung u. s. w. zu Grunde liegen, dem allgemeinen Gesetz sich einreihen, wonach die Wachsthumsfunction nur ein räumliches Maximum hat von welchem aus sie stätig abnimmt. Unregelmässigkeiten werden in dem Ablauf des Gesetzes bedingt werden, einestheils dadurch, dass mit der Entwicklung der Blutgefässe der Einfluss des Mediums (χ) nicht mehr darf vernachlässigt werden und dass ferner Wachthumswiderstände eintreten, die zur völligen Verkümmerung einzelner Theile führen, wie dies z. B. für die Chorda der Fall ist.

Nachdem wir über einige Verhältnisse des Wachsthums der ursprünglich gegebenen Keimscheibe uns orientirt haben, wollen wir den Versuch machen, daraus die Gliederung abzuleiten, welche bald in der Scheibe eintritt, und die zur Scheidung der Blätter, zur Erhebung und Abschnürung des Embryo und zur Sonderung seiner Organe führt. Wir halten aus einander die Sonderung nach der

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ten, wie wir solche in der Abschnürung des Medullarrohres, der Linse und andere Theile beobachten.

Der einfachste Fall einer an der Ausdehnung gehemmten Platte ist wohl der, wobei die Hemmung blos in einer Richtung stattfindet. In dem Fall legt sich die Platte in eine einzige oder in mehrere parallele Falten, deren Längsrichtung senkrecht zur Richtung der Hemmung steht. Etwas minder einfach ist der Fall einer nach allen Richtungen genau gleich grossen Hemmung. Hier wird sich wohl entweder eine einzige regelmässig blasenförmige Erhebung der Platte mit radiär gefalteten Rändern ergeben, oder aber es werden sich concentrische Ringfalten bilden.

Bei der wachsenden Keimscheibe ist den oben entwickelten Wachsthumsgesetzen zu Folge der Ausdehnungswiderstand so vertheilt, dass er nach verschiedenen Richtungen in verschiedenem Maasse sich entwickelt, am mindesten nach vorn, mehr nach den beiden Seiten und am meisten nach hinten. Ferner ist die Summe der Widerstände in querer Richtung grösser, als die Summe der Widerstände in der Richtung von vorn nach hinten.

Die ersten Faltungen, die an der Keimscheibe eintreten, sind ziemlich unregelmässig, indess vorwaltend concentrisch mit der Keimscheibe selbst verlaufend. Bald stellt sich indess als Grundform ein langgestreckter in der Mitte gefurchter Schild heraus, um den eine Reihenfolge gleichläufiger Falten wallförmig sich herum bilden*); die

*) Es gelingt auf experimentalem Weg obige Grundform annähernd herzustellen. Die correcteste Methode, die ich indess nicht erprobt habe, wäre wohl folgende: eine ringsumher festgeklemmte dünne Metallplatte wäre durch eine Anzahl von Flammen zu erwärmen und zur Dehnung zu bringen, und zwar müssten die Flammen so vertheilt sein, dass die Erwärmung der Platte nach dem obigen für das Wachsthum festgesetzten Gesetz sich vertheilte. Minder correct, aber immerhin ganz belehrend, sind Versuche mit befeuchtetem Fliesspapier, die in verschiedener Weise sich modificiren lassen.

einzelnen Abschnitte dieser Falten können aus Gründen, die wir gleich entwickeln werden, an verschiedenen Stellen ihres Umfanges ungleich sich ausbilden, aber im Ganzen lässt sich doch dieselbe Reihenfolge in querer Richtung wie in der Richtung von vorn nach hinten aufstellen. Wenn wir unter Annahme einiger provisorischer neuer Namen Berg- und Thalfalten gesondert aufzählen und von jenen Falten absehen, die nur vorübergehend auftreten, um später wieder sich auszugleichen, so haben wir folgende Succession:

Querrichtung.		Längsrichtung	
		vorn.	*hinten.*
1. Primitivrinne Medullarrinne	(Thalfalte)	Stammbeuge.	
2. Medullarnath	(Bergfalte)	Kopfbeuge.	Sakralbeuge.
3. Paramedullarrinne	(Thalfalte)	Gesichtsrinne.	Dammrinne.
4. Hornblattnath	(Bergfalte)	Herzfalte.	Allantoisfalte.
5. Nabelrinne	(Thalfalte)	Nabelrinne.	Nabelrinne.
6. Amnionfalte	(Bergfalte)	Amnionfalte.	Amnionfalte.

Bei Zusammenstellung der sich entsprechenden Bildungen tritt sofort das, aus dem obigen völlig erklärbare Verhältniss entgegen, dass in querer Richtung die Faltengliederung früher beginnt und weiter voranschreitet, als in longitudinaler Richtung. Statt der doppelten Längsfalte der Primitivrinne und des Medullarrohres treffen wir in transversaler Richtung eine sehr seichte Einbiegung des

ganzen Stammes, die ich oben als Stammbeuge bezeichnet habe und der gegenüber schon frühzeitig Kopf- und Schwanzende der centralen Platte gehoben erscheinen. Während wir ferner nicht weniger als drei obere Longitudinalnäthe treffen, nämlich die Medullarnath, die Nath des Hornblattes und die Nath des Amnion, so haben wir in transversaler Richtung blos eine obere Nath, diejenige des Amnion. Nach unten aber haben wir in longitudinaler wie in transversaler Richtung je einen Schluss, den des Nabels. Bemerkenswerth ist, dass es gerade die innern Faltungen sind, die in transversaler Richtung zurückbleiben, während die äussern Falten hier mächtiger sich entwickeln, als in longitudinaler Richtung. So schlägt sich die Herzfalte mit der Halsplatte in einer Weise unter den Kopftheil des Embryo, wie dies für die entsprechenden Seitenplatten nicht entfernt der Fall ist, ebenso haben die vordern und hintern Abschnitte der Amnionfalte einen grössern Weg zu durchlaufen, als die seitlichen, und der vordere Abschnitt tritt diesen Weg auch früher an, als die seitlichen. Der Grund von diesem Verhalten liegt, wie mir scheint, in Folgendem: die Verbiegungen der Keimscheibe müssen um so mehr Widerstand finden, je dicker die Platte ist und je mehr sie bereits in der Richtung des Druckes Rinnenform angenommen hat. Da nun der centrale Theil der Scheibe mehr und mehr sich verdickt, so wird der früher sich geltend machende Transversaldruck im Stande sein, im Centrum weit bedeutendere Verbiegungen und Knickungen herbeizuführen, als der später auftretende Longitudinaldruck, und die von ihm erzeugten Longitudinalfalten müssen als bedeutende Widerstände für die Bildung transversaler Falten in Betracht kommen. Die Wirkung des Longitudinaldruckes wird daher vorzugsweise nur auf die dünneren peripherischen Abschnitte der Keimscheibe sich erstrecken und diese unter oder über die festere Medullar-

platte hinwegschieben. Es eilt daher die Herzfalte der ihr entsprechenden Hornblattnath weit voran. Hinsichtlich der Amnionfalte ist zu bemerken, dass sie gerade an die Stelle fällt, wo die Dickencurve der Keimscheibe einen Wendepunkt besitzt. Dieser tritt wegen des raschern Abfalls der Curve nach vorn früher ein, als nach den Seiten, und so rückt die Amnionfalte vorn auch näher an das Medullarrohr heran, als an den Seiten.

Das Auftreten der centralen Longitudinalfalten erfolgt nicht immer in derselben Reihenfolge, bald eilt die Primitivrinne den Paramedullarrinnen voraus, bald ist es umgekehrt. Meist treten auch ganze Reihen von temporären Falten auf, die mit zunehmendem Wachsthum zusammenfliessen und in die bleibenden übergehen. Auch in transversaler Richtung können solche temporäre Faltungen auftreten.

Aus dem bisher Erörterten geht hervor, dass der Widerstand, den das Wachsthum der Keimscheibe in transversaler Richtung findet, das Motiv abgiebt für die Gliederung der Primitivrinne, des Medullarrohres, des neben letzterem liegenden Paramedullarstranges, der, soweit ich bis jetzt erkennen kann, das Material zu den spinalen Ganglien liefert, ferner der Leibeswand und des den Leib umhüllenden Amnion. Die erste Gliederung und die früheste Erhebung und Schliessung dieser Theile erfolgt in den Zonen des maximalen Wachsthums, der hintersten Kopf- und vordersten Halszone (Zone der X-Axe), und schreitet von da nach vorn und nach rückwärts allmählig vor. In longitudinaler Richtung sind es zunächst, die anfänglich vor einander liegenden Anlagen von Herz und Hirn, deren Scheidung als eine Function des Längenwachsthums der Keimscheibe muss angesehen werden, ebenso die Scheidung vom Beckentheil des Rumpfes und der Allantoisfalte.

Weiterhin aber sind eine Anzahl weiterer Gliederun-

gen, vorweg die Gliederung der Urwirbel, auf dieselbe Rechnung zu setzen. Die erste Gliederung der Urwirbel erfolgt zu den Zeiten, da die Ränder des Medullarrohres sich erheben und stellenweise zu schliessen beginnen. Bei ihrem ersten Auftreten haben die Urwirbel die Gestalt von schmalen unregelmässig begränzten Bändern und ihr innerer Rand liegt unter dem noch unvollständig geschlossenen Medullarrohr. Sagittalschnitte ergeben, dass die ersten Urwirbel in der Stammbeuge entstehen, und dass in ihrem Bereich die obere concave Seite der Keimscheibe in quere Furche gelegt ist. Auch später, nachdem die Urwirbel bereits unter dem Medullarrohr hervorgetreten sind und dieses sich beinahe völlig geschlossen hat, zeigen sich einestheils zackige Ausbiegungen des Medullarrohres, die seitlich, anderntheils scharfe Falten des Hornblattes, die von oben her zwischen die Urwirbel eindringen. Ich kann den Prozess der Wirbelgliederung noch nicht ganz genau schildern, da mir noch einige Einzelnheiten daran dunkel geblieben sind, so viel aber jedenfalls scheint mir sicher, dass der Gliederungsvorgang auf eine Transversalfaltung zurückführt, deren Folgen vorübergehend auch an den an die Urwirbel angränzenden Theilen nachweisbar sind. Das Motiv dieser Transversalfaltung ist ausserordentlich einfach und lässt sich am besten veranschaulichen durch ein breites Band, dessen einer Rand an einen concaven Bogen befestigt wird; der freie Rand wird zusammengedrängt und erfährt eine Kräuselung; die Zahl der Ausbiegungen bei gegebener Bandlänge ist von der Krümmung des Bogens und von der Breite des Bandes abhängig. Es ist nämlich klar, dass ein Punkt des freien Randes sich nicht um mehr als die Bandbreite von dem zunächstliegenden Punkt des befestigten Randes entfernen kann. Die Seitenränder des Medullarrohres, bevor dieses zum Schluss gelangt ist, können als vertikal stehende Bänder angesehen werden, deren

[illegible]

[illegible]

[illegible]

gebogene Rohr fast ganz oder ganz geschlossen, so wird der obigen Bedingung dadurch Genüge geleistet, dass das Rohr sich abplattet, eine Folge, die wir an dem Gehirnabschnitt des Medullarrohres eintreten sehen und die u. A. auch auf die besondere Gestaltung der primitiven Augenblasen von Einfluss ist. Im Bereich des Gehirns, das bekanntlich späterhin, nach dem Schluss des Amnion, sehr mächtige Umbiegungen erfährt, führt übrigens der Zug, den die obere Wand auszuhalten hat, zu noch weiteren Folgen. Es treten nämlich geradezu Auseinanderzerrungen auf, wie wir solch eine Auseinanderzerrung vor Allem an der Decke des stark gebogenen Nachhirns und dann wiederum an derjenigen des Zwischenhirns auftreten sehen.

Ich verlasse nun die Längs- und Quergliederung der Keimscheibe, obwohl noch ungemein viel darüber zu sagen wäre und gehe über zur Betrachtung der Tiefengliederung.

Hier haben wir in erster Linie die früher erörterte Spaltung der zwei Keimblätter (die sog. primäre Gliederung v. Bær's). Es wurde in früherem Vortrag gezeigt, in welcher Weise von den subgerminalen Fortsätzen der Keimscheibe die Bildung einer, Anfangs durchbrochenen späterhin zusammenhängenden Zellenlage ausgeht, welche der unteren Fläche des obern Keimblattes sich anlegt. Der Character dieses untern Blattes differirt Anfangs völlig von dem des obern. In dem obern Blatte sind die in mehrfacher Schichtung vorhandenen Zellen dicht zusammengedrängt, das Blatt selbst ist an seiner innern und äussern Oberfläche abgeplattet und scharf abgegränzt. Offenbar macht sich hier ausser dem Druck in den Richtungen der Ebene noch der Druck senkrecht darauf geltend, welcher eine Folge der Spannung der Dotterhaut ist. Mit fortgesetztem Wachsthum macht sich der Einfluss der Druckverhältnisse auf Grösse und Form der Zellen des obern Keimblattes immer mehr geltend, die Zellen nehmen in dem am

meisten gedrückten Centrum der Scheibe mehr und mehr gestreckte Form an und stellen sich senkrecht zur Oberfläche. Es entsteht dadurch eine grosse Aehnlichkeit mit einer Lage von Cylinderepithel, indess ist zu bemerken, dass die Schichtung eine mehrfache bleibt, und dass die Zellen keilförmig in einander gefügt sind. An der Peripherie des obern Blattes kommt der Flächendruck kaum mehr in Betracht, hier tritt die Wirkung des radialen Druckes in den Vordergrund, die einzelnen Zellen erscheinen abgeplattet, die Scheibe nimmt mehr und mehr den Charakter eines Plattenepithels an.

An den Zellen der subgerminalen Fortsätze und weiterhin von denjenigen des untern Blattes ist Anfangs wenig von Druckwirkungen zu bemerken. Rings von der Flüssigkeit der Keimhöhle umgeben, sind sie, wenigstens in den früheren Zeiten ihres Bestehens keiner äussern Beschränkung des Wachsthums unterworfen. Für die Zellen des obern Blattes tritt ein ähnlicher Wegfall der Wachsthumsbeschränkung im Verlauf der weitern Entwickelung an den Stellen ein, wo das Blatt eingeknickt wird. An solchen Stellen verlieren die aus dem Knickungswinkel hervorsprossenden Zellen ihren streifigen Character und bieten sofort, ihrer mehr abgerundeten Form wegen, ein völlig anderes Aussehen dar, als ihre früheren nächsten Nachbarn. Diess beobachtet man z. B. an der Knickungsstelle der Primitivrinne, an derjenigen der Paramedullarinnen und an der Verbindungsstelle der Amnionfalten.

Für das untere Keimblatt erhält sich das lockere Gefüge während der ersten Zeit des Bestehens; später mit zunehmendem Flächenwachsthum nehmen die Zellen der tiefsten Lage den abgeplatteten die darüber liegenden den streifigen Character an.

Die Trennung des untern Keimblattes vom obern ist ganz unzweifelhaft eine Function des Flächenwachsthums.

Gerade so, wie zwei lose verklebte Papierblätter sich von einander trennen, wenn wir sie durch seitliche Compression biegen, so weicht auch unteres und oberes Keimblatt auseinander mit dem ersten Beginn der Faltenbildung. Nur in einem Theil der Längsaxe ist die Verbindung der beiden Blätter eine zu innige, um die Trennung zu erlauben und zudem knickt sich hier das obere Blatt bald gegen das untere in scharfem Winkel ein und vermehrt damit die Berührung. Für manche Querschnitte der Keimscheibe aus der Periode der ersten Blätterscheidung zeigt sich die auffallendste Aehnlichkeit mit dem Blätterwurf eines aufgeschlagenen Buches. Die beiden auseinanderweichenden Blätter unterhalten stellenweise noch ihre Verbindung durch dünne in die Länge gezogene Zellenfäden, aber später reissen auch diese durch und jedes Blatt ist nun seinem eigenen Schicksal überlassen.

Wenn wir bedenken, dass mit der Scheidung der beiden Keimblätter die fundamentale Scheidung der Organe des animalen und der des vegetativen Lebens sich vollzieht, so müssen wir staunen, in welch' einfacher Weise die Natur hier vorangeht und wie sicher dabei alle jene Zufälligkeiten vermieden sind, deren Einmischung zu erwarten man sich versucht glauben möchte.

Da die Blättertrennung eine Function des durch das Flächenwachsthum bedingten Druckes ist, so wird sie auch nicht im ganzen Bereich der Keimscheibe gleichzeitig sich vollziehen. Sie schreitet im Allgemeinen vom Centrum nach der Peripherie vor und zeigt sich im Gebiete von Kopf- und Herzanlage vollendet, zu einer Zeit, wo in den hintern Leibesabschnitten noch kaum die Bildung einer zusammenhängenden Zellenlage unterhalb des obern Keimblattes begonnen hat.

Eine ähnliche Scheidung, wie für die ursprüngliche Keimscheibe wiederholt sich später für jedes der beiden

Blätter. Diese zweite Scheidung führt zur Bildung der obern und untern Nebenplatte. Jene, vom innern Abschnitt des obern Keimblattes sich ablösend, wird zur quergestreiften Muskulatur des animalen Lebens, diese, die vom untern Blatt sich scheidet, wird zur glatten Muskulatur der vegetativen Organe.

Vom allerhöchsten Interesse erscheint bei den Gliederungen, sowohl bei denen nach der Tiefe, als bei denen nach der Fläche die Beziehung des Abgliederungstermines zu der physiologischen Bedeutung der Zellenlagen. Centrales Nervensystem, Epithelien nebst Drüsen und Muskeln sind die drei Generationen, die sich zeitlich und räumlich succediren und zwar haben wir das Verhältniss, dass von den sich entsprechenden Theilen im untern und obern Keimblatt diese eine höhere Entwickelung erreichen und vor Allem in weit nähere Beziehung zum Centralnervensystem sich stellen als jene. Lassen wir zunächst Epithel und Drüsen ausser Betracht, deren Stellung einer besondern Discussion bedarf, so ist leicht zu erkennen, dass das Centralnervensystem die Zonen der allerhöchsten Wachsthumsintensität einnimmt, während die Muskeln erst in zweiter Linie kommen. Von vorn nach hinten haben wir die Succession: Herz, Hirn, Rückenmark mit Muskeln und endlich am hintern Ende das Centralnervensystem mehr und mehr neben den Muskeln zurücktretend. In querer Richtung von der Seite her vordringend, haben wir auch wiederum die Muskel aussen, das Nervensystem innen, und ebenso beim Aufsteigen aus der Tiefe die Muskeln unten, das Nervensystem oben.*)

Diess Verhältniss eröffnet uns Gesichtspunkte der allermerkwürdigsten Art. Es ist nämlich erstens klar, dass

* Eine hieher bezügliche Bemerkung findet sich schon bei dem allen Dingen so ausserordentlich tief blickenden von Bær Bd. II. 94 d. Entw.

wenn die Entwickelung des Centralnervensystems an den Gipfel der Wachsthumsfunction geknüpft ist, das System um so höhere Ausbildung erreichen wird, je höher jener Gipfel von W ansteigt. In der Hinsicht also muss die Function W des Menschen nothwendig weit über der aller andern Wirbelthiere stehn.

Zweitens wird aber die relative Entwickelung des Nerven- und Muskelsystems bedingt sein, durch die Steilheit des Abfalls der Function. Je steiler der Abfall um so höher muss die Präponderanz des Nervensystems über das Muskelsystem ausfallen, und umgekehrt je seichter der Abfall, um so mehr Entwickelungsraum wird den Bildungen zweiter Ordnung, den Muskeln übrig bleiben. Dass dem also sein muss, lässt sich nicht nur etwa erschliessen, sondern die Beobachtung selbst giebt dazu den Beleg. Nach vorn haben wir, wie früher gezeigt wurde steilen Abfall der Wachsthumsfunction W und hier haben wir auch den höchst entwickelten Theil des Nervensystems das Hirn, vor welchem als schwacher Repräsentant der Muskulatur nur das Herz folgt. Ganz anders am Rumpftheil, wo seitlich die Wachsthumsfunction langsam abfällt und demgemäss um das Medullarrohr bedeutende Muskelmassen sich herumgruppiren.

Dem Erörterten gemäss werden wir erwarten dürfen, dass in dem Wirbelthierreich der Mensch die höchste, zugleich aber auch eine der am steilsten abfallenden Wachsthumsfunctionen besitze, während bei den niedrigen Wirbelthierklassen der Abfall der Function mehr und mehr ein seichter werden wird. Die Körpergrösse wird natürlich durch die Wachsthumssumme (das Integral der Function W) bestimmt, und die natürliche Lebensdauer, welche mit einem Sinken aller ferneren Neubildung zusammenfällt, wird bestimmt durch den Zeitpunkt da W einen gewissen Grenzwerth erreicht. Damit die Wachsthumsfunction einen

hohen Gipfel erreiche, ist natürlich nothwendig, dass die Wachsthumssumme nicht allzuklein sei, wodurch verständlich wird, wesshalb die vollkommene Ausbildung der höchsten Abschnitte des Nervensystems auch an eine gewisse Körpergrösse geknüpft ist.

Für eine jede Spezies wird die Wachsthumsfunction gewisse ganz bestimmte Eigenschaften haben, welche bei benachbarten Spezies nur wenig, bei entfernteren dagegen mehr variren können. Wir haben aber bekanntlich innerhalb derselben Spezies, ja innerhalb derselben Race noch Verschiedenheiten, die wir als constitutionelle bezeichnen. Dass auch diesen eine Verschiedenheit der ursprünglich gegebenen Wachsthumsfunction zu Grunde liegen kann, ist leicht verständlich. Nehmen wir z. B. der Einfachheit halber an, es sei die Wachsthumssumme für zwei Individuen dieselben, bei dem einen aber sei höheres Maximum und somit steilerer Abfall der Function gegeben, so muss nothwendig diess Individuum, mit dem andern verglichen entwickelteres Centralnervensystem und mehr zurücktretende Muskulatur erhalten, es wird vielleicht geistig begabt, aber schwächlich, dieses aber minder begabten Geistes und kräftig ausfallen. Ich gebe diese Andeutungen nur um zu zeigen, welch' vielfältiger Verwerthung unser so einfaches Wachsthumsgesetz fähig ist. Ich enthalte mich hier absichtlich einer Erörterung der muthmasslichen Gründe für die histologische Scheidung der einzelnen Zellengruppen des Hauptkeimes, ich habe zwar darüber Vermuthungen, aber ihre Mittheilung wäre noch eine allzuvorzeitige.

Ich kann indess unseren Gegenstand nicht verlassen, ohne wenigstens kurz die theoretische Vorstellung über das Wesen der Zeugung und über die Verhältnisse der Erblichkeit zu berühren, die sich aus unsern bisherigen Betrachtungen ergeben.

Nachdem ich im Obigen den Nachweis geführt habe,

dass die gesammte Bildung der Körperanlagen sich auf ein verhältnissmässig einfaches Grundgesetz des Wachsthums zurückführen lässt, gestalten sich auch die Anforderungen an eine Theorie der Zeugung sehr viel einfacher als diess bis dahin der Fall war. Die Multiplicität von Eigenschaften, die wir von einer Generation auf die folgende übergehen sehen, verlangen nicht mehr eine Multiplicität von verschiedenartigen in Ei und Samen aufgespeicherten Kräften, sondern sie ist auf einige wenige Grundbedingungen zurückzuführen.

Die primitive Eizelle theilt die Eigenschaften aller Zellen, dass sie durch äussere Reize kann zur Theilung gebracht werden. Bezeichnen wir diese Eigenschaft nach der in der Physiologie hergebrachten Weise als Reizbarkeit (formative Reizbarkeit Virchows), so scheint es, dass wenigstens für die reife Eizelle die Reizbarkeit eine spezifische ist, d. h. dass jene nur einer ganz bestimmten Categorie von Reizen zugänglich ist und zwar den Reizungen durch den Samen. Diess kann bedingt sein durch den Schutz der Eihülle, oder durch irgend andere besondere Organisationsverhältnisse, deren Diskussion wir hier übergehen können. Die gesammte Masse der Eizelle braucht nun aber nicht in ihrem ganzen Umfange denselben Grad der Reizbarkeit zu besitzen. Schon die Lagerung im Eierstock und das Vorhandensein einer Mikropyle kann zur Folge haben, dass die Reizbarkeit an verschiedenen Stellen der Eizelle eine verschiedene ist, ebenso werden Zeit, Temperatur und chemische Zusammensetzung des umgebenden Mediums auf die Reizbarkeit der Eizelle Einfluss ausüben. Bezeichnen wir die Reizbarkeit mit E, so ist also in der Eizelle

$E = \varphi \cdot (x, y, z, t, \vartheta, \chi)$ oder wenn wir wieder ϑ und χ als constant annehmen $E = \varphi\ (x, y, z, t)$.

In den Eigenschaften dieser, allerdings nicht direct zugänglichen Function ist, wie mir scheint der ganze Erblichkeitseinfluss Seitens der Mutter zu suchen.

Damit nun das Ei sich entwickle, muss es in Contact mit dem Samen kommen und zwar haben bekanntlich die Erfahrungen der Neuzeit gezeigt, dass ein wirkliches Eindringen von Spermatozoen in das Innere des Eies stattfindet. Wie gross die Zahl der Spermatozoen ist, die in ein Ei eindringen können, das wissen wir nicht direct, indess ist es nicht unwahrscheinlich, dass ein einziges genügt, und dass der geschehene Eintritt eines einzigen den fernern Eintritt anderer verhindert. Soviel ist schon aus ältern Versuchen von Prevost und Dumas über künstliche Befruchtung bekannt, dass bei Fröschen stark gewässerter Same im Verhältniss von 3—4 Spermatozoen auf ein Ei sich noch wirksam erweist; dass unter diesen Umständen jeder Faden schliesslich an seinen Ort gelangt sei, ist zum Mindesten sehr unwahrscheinlich.

Gehen wir zunächst von der einfachsten Hypothese aus, dass in der That nur ein Spermatozoe in das Ei eindringe und vermöge der Mikropyleneinrichtung hier eine ganz bestimmte Stellung zum Ei einnehme, so ist wiederum klar, dass die Einwirkung des Fadens auf das Ei nicht an allen Punkten dieselbe sein wird, sie wird vielmehr wiederum eine Function vom Ort, ebenso aber auch eine Function von Zeit und von Temperatur und Zusammensetzung des Mediums sein, oder bezeichnen wir die Erregung mit S so haben wir

$$S = \psi\ (x, y, z, t, \vartheta, \chi) \text{ oder bei constanten } \vartheta \text{ und } \chi$$

$$S = \psi\ (x, y, z, t)$$

welche Function den Erblichkeitseinfluss des Vaters ausdrückt. Die eintretende Entwickelung selbst aber, die wir oben mit W bezeichnet haben, ist eine Function der Erregbarkeit des Eies und der Erregung des Samens

$$W = \Phi\ (\varphi, \psi) \text{ oder}$$

$$= F\ (x, y, z, t) \text{ wie oben.}$$

Die Function E können wir so wenig al
S direct studiren, indess sind wir berechtig
dass sie mit der Wachsthumsfunction viele
gemein haben, dass sie mit Bezug auf x sy
dass sie einziges Maximum besitze, und dass
langsamer als nach + y abfalle. Diess vor
langen wir aber, wie man sieht zu der se
zu wiederholten Malen aufgestellten, wege
Form aber immer wieder beseitigten Vorste
die Form des Samenfadens bestimmend wirk
des werdenden Körpers. In der That haben w
Vorstellung nur anzunehmen, dass die Stellen g
senentwickelung im Samenfaden auch die A
grösserer Reizentwickelung sind, so ergie
weiter ganz ungezwungen, dass die Lage de
kopfes im Ei die Lage des späteren Kopfa
Richtung des Schwanzendes die des späteren
vorzeichnet. In welcher Weise von dem Sa
Reiz ausstrahlt, ist zur Zeit kaum zu sagen,
chanisch sein, er kann sich auf electromoto
schaften des Fadens zurückführen, er kann
Entwicklung chemischer Umsetzungsprodukte
vom Orte ihrer Entstehung allmählig in die U
fundiren. Letztere Vorstellung hat wie m
meisten für sich und stimmt auch am eheste
gaben, wonach der Samenfaden bald nach s
ins Ei zerfällt.

Ein Punkt ist nun bei Samen und Ei w
zu fassen, es ist diess die andauernde Repr
Eigenschaften. Das Material, aus dem die pri
sich aufbaute, bildet schon nach kürzester Z
verhältnissmässig kleinen Bruchtheil des her
Körpers und doch sehen wir diesen die Eige
Mutter annehmen. Diess ist nur denkbar unte

setzung, dass die Reizbarkeit der fortwährend neu entstehenden Zellen nach einem ganz bestimmten Gesetz durch die Eigenschaften der ursprünglichen Eizelle bestimmt wird. Aehnlich verhält sichs mit dem Samen. Der in das Ei eingedrungene Samenfaden zerfällt bald und doch sehen wir seinen erregenden Einfluss bis in späteste Zeiten andauern und der eintretenden Entwickelung ganz bestimmte Richtung geben. Auch hier müssen wir der einmal entstandenen Erregung eine Reproductionsfähigkeit zuschreiben, deren Richtung durch die erste Erregung vorgezeichnet ist. Wir können uns z. B. vorstellen, dass die neu gebildeten Zellen Umsetzungsprodukte liefern, die wiederum in einer bestimmten Weise reizend auf sie selbst und auf ihre Nachbarn einwirken.

Mag den letzten Auseinandersetzungen noch mancherlei Hypothetisches anhaften, so führen sie doch zu einem, wie mir scheint, sichern Erwerb, zu dem Nachweis nämlich, dass bei Erklärung der Erblichkeitsverhältnisse die Annahme qualitativ verschiedenartiger Uebertragungen völlig entbehrlich ist, und dass wir mit quantitativen Vorstellungen völlig ausreichen. Das was gegeben sein muss, das ist für den **Samen** *das Gesetz, nach welchem der Reiz nach Ort und Zeit quantitativ sich ausbreitet* und für das **Ei** *das Gesetz nach dem die Erregbarkeit örtlich und zeitlich sich vertheilt. Die Combination beider Gesetze bestimmt die Eigenschaften des erzeugten Individuums.*

Für eine jede Familie hat das Gesetz der Reizausbreitung und der Erregbarkeitsvertheilung seine bestimmte Form. Zeigt das Kind eine bestimmte Eigenthümlichkeit, die der Vater besass, eine bestimmte Farbe der Haare, der Augen, oder eine Warze an gegebener Stelle, so dürfen wir nicht …hluss ziehen, das Kind besitze die Eigenschaft weil … Vater besass, sondern es besitzt sie, weil das Bil-

dungsgesetz für Vater und Kind übereinstim
kann auch bekanntlich eine Eigenschaft ein
neration überspringen, um erst im zweitfol
zu erscheinen, was eben auch nur durch d
eines der gesammten Familienbildung zu Gr
Gesetzes verständlich ist.

Das letzte Geheimniss der Zeugungslehr
eben zunächst auch müssen stehen bleiben,
sieht, in der Entstehung dieses Gesetzes und
nach seiner allmähligen Umwandelbarkeit.

CHEMIE.

Ueber die chemische Beschaffenheit von Basel's Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser, mit besonderer Berücksichtigung der sanitarischen Frage (als erster Theil).

Der naturforschenden Gesellschaft in Basel bei Anlass der Feier ihres fünfzigjährigen Bestehens gewidmet von

Dr. Friedrich Goppelsrœder.

Indem ich die vorliegende Arbeit der Oeffentlichkeit übergebe, weiss ich selbst am besten, dass ich den Gegenstand nichts weniger als erschöpft, und dass ich die mir gestellte Aufgabe bis jetzt nur zum kleineren Theile erfüllt habe. Ich glaubte aber dem Wunsche eines Manchen zu entsprechen, wenn ich vorläufig wenigstens die bisher gewonnenen Resultate mittheile.*)

Wohl hatte ich schon vor einigen Jahren an der Untersuchung unserer Wasserquellen begonnen, doch gab den Hauptanstoss zu derselben, namentlich zur Untersuchung

Bereits im Frühjahre 1866 habe ich ein Résumé meiner Arbeit der medizinischen Gesellschaft in hier und im Sommer der physikalisch-chemischen Section der schweizerischen Naturforscherversammlung in Neuchâtel, sowie Anfangs des jetzigen Jahres unserer Gesellschaft in Basel vorgelegt.

auf Verunreinigungen, die im vorletzten Winte
derer Heftigkeit wiederauftretende Typhusepid
hohe Sanitätsbehörde, welche zu jeder Zeit
geleistet hat wie sehr ihr das sanitarische V
Bevölkerung am Herzen liegt, und welche
war die sanitarischen Zustände unserer Stad
sern, versäumte nicht umfassende geologische u
Untersuchungen über die Boden- und Grund
hältnisse ausführen zu lassen, welche letzter
gabe des ständigen Experten dieser hohen B
öffentlichen Chemikers, bildeten. Schon am 1(
habe ich die Resultate meiner Arbeit der hoh
behörde einzureichen die Ehre gehabt.

Ehe ich meine Mittheilungen beginne, h
angenehme Pflicht zu erfüllen, dreien meiner fri
tikanten, welche bei dieser Arbeit mit rühmlic
und mit grosser Exactheit unter meinen Auge
haben, nämlich dem Herrn Bussmann von Lies
Chemiker am eidgenössischen Militärlaboratori
dem Herrn Eduard Hoffmann und dem Herrn Aug
Privatassistent in meinem Laboratorium, meinen
Dank für die geleistete Hülfe auszudrücken. M
diesen vielfachen Untersuchungen dieselbe Bele
getragen haben, welche mir selbst zu Theil ge

Wie die Ueberschrift sagt, so habe ich
besonders das für die Hygieine Wichtige in's A
und die Lösung der folgenden Fragen mir zur A
stellt: „Welches ist die chemische Beschaffenhe
schiedenartigen Trinkwasser der Stadt Basel? I
bei allen solcher Art, dass sie den an ein Trink
stellten Anforderungen vollständig genügt, oder
oder jener unserer Trinkwasserquellen solche
halten, deren Gegenwart einem Wasser das Præ
tarisch nachtheilig“ oder „ungesund“ zuzieht?

letzteres der Fall ist, welches sind denn die abnormalen, verdächtigen oder wirklich ungesunden Bestandtheile? Wie haben wir ferner ihre Anwesenheit im Wasser zu erklären? Von welchen Infectionsheerden stammen sie her?"

Ehe ich in solche Betrachtungen eintrete, lege ich vor allem ein Bekenntniss ab, dem gewiss ein jeder Sachkenner beipflichten wird, dass es nämlich bei solchen Fragen sehr oft recht schwer hält, ja meist unmöglich ist, eine befriedigende Antwort zu geben. Ich erinnere daran, wie wenige Kenntnisse wir über die Qualität derjenigen organischen Stoffe besitzen, welche bei der Fäulniss und Verwesung auftreten und daher auch in den durch Fäulniss- und Verwesungsheerde beeinflussten Wassern vorzukommen pflegen, und wie schwierig, ja meist wie unmöglich bei der Analyse eines Wassers ihre Abscheidung in unverändertem und reinem Zustande, und daher auch die genauere Bestimmung ihrer Quantität ist. Selbst die Gesammtmenge der in einem solchen Wasser enthaltenen organischen Stoffe können wir nicht mit erwünschter Genauigkeit bestimmen, noch viel weniger sind wir im Stande die Einzelmengen der verschiedenen sicherlich mit höchst verschiedenartigen chemischen und physiologischen Eigenschaften begabten Stoffe anzugeben. Die bei Fäulnissprocessen sich bildenden Producte sind von unzählbarer Menge und höchst veränderlicher bis jetzt nur mangelhaft studierter Natur; und wenn anderseits beim Verwesungsprozesse mit Sicherheit Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure, Phosphorsäure als Endproducte zu nennen sind, so treten doch ausser diesen noch eine Reihe von Zwischenproducten auf, deren chemische Natur und desshalb auch deren physiologisch-chemischer Character meist noch in tiefstes Dunkel gehüllt ist. Mit solchen Stoffen haben wir es bei Wassern zu thun, welche durch Erdschichten laufen, die durch städtische Infectionsheerde verunreiniget sind. Hieraus lässt sich ersehen, wie gering

die wirklichen Anforderungen sind, welche man bei solchen hygieinischen Fragen an den chemischen Experten stellen darf.

Bezüglich der geologischen Beschaffenheit des Bodens und der damit zusammenhängenden Wasserverhältnisse verweise ich auf die Arbeit von Herrn Professor Albrecht Müller: „über das Grundwasser und die Bodenverhältnisse der Stadt Basel", Festschrift der naturforschenden Gesellschaft in Basel 1867, sowie auf dessen früher veröffentlichte geognostische Skizze des Kant. Basel und auf die schon vor 45 Jahren erschienene geologische Beschreibung des Kantons Basel von Herrn Rathsherrn Peter Merian. Nur einige wenige Erläuterungen, welche mir zum bessern Verständnisse des hier Mitzutheilenden wünschenswerth erscheinen, um so mehr als wir es hier mit Aufgaben zu thun haben, deren Lösung nur der vereinten Anstrengung des Geologen und Chemikers möglich sein wird, mögen vorausgeschickt werden. Bei diesem Anlasse spreche ich Herrn Professor Albrecht Müller, sowie Herrn Stadtrath R. Merian-Burckhardt, Präsident des löbl. Brunn- und Bauamts, für die gütigst gemachten Mittheilungen meinen besten Dank aus.

Unsere Häuser stehen auf den mächtigen Geröllablagerungen der Diluvialperiode und unter diesen ruht der blaugraue sandige kalkhaltige Thon oder Mergel der mittleren Abtheilung der Tertiärformation, der sogenannte blaue Lett, auf welcher wasserdichten Unterlage sich die das lockere Gerölle durchdringenden Tagwasser als Grundwasser ansammeln. In den tiefsten Stadttheilen, namentlich zu beiden Seiten des Birsigs und auch im St. Albanthale, tritt der Letten unter den Geröllschichten zu Tage und fliesst das Grundwasser in den sogenannten *Lochbrunnen* hervor. Das auf solche Weise im St. Albanthale zu Tage tretende Wasser aus etwa 10 einzelnen Quellen wird in ein Reservoir in der St. Albanvorstadt gepumpt, von wo aus es 15

hohen Gipfel erreiche, ist natürlich nothwendig, dass die Wachsthumssumme nicht allzuklein sei, wodurch verständlich wird, wesshalb die vollkommene Ausbildung der höchsten Abschnitte des Nervensystems auch an eine gewisse Körpergrösse geknüpft ist.

Für eine jede Spezies wird die Wachsthumsfunction gewisse ganz bestimmte Eigenschaften haben, welche bei benachbarten Spezies nur wenig, bei entfernteren dagegen mehr variren können. Wir haben aber bekanntlich innerhalb derselben Spezies, ja innerhalb derselben Race noch Verschiedenheiten, die wir als constitutionelle bezeichnen. Dass auch diesen eine Verschiedenheit der ursprünglich gegebenen Wachsthumsfunction zu Grunde liegen kann, ist leicht verständlich. Nehmen wir z. B. der Einfachheit halber an, es sei die Wachsthumssumme für zwei Individuen dieselben, bei dem einen aber sei höheres Maximum und somit steilerer Abfall der Function gegeben, so muss nothwendig diess Individuum, mit dem andern verglichen entwickelteres Centralnervensystem und mehr zurücktretende Muskulatur erhalten, es wird vielleicht geistig begabt, aber schwächlich, dieses aber minder begabten Geistes und kräftig ausfallen. Ich gebe diese Andeutungen nur um zu zeigen, welch' vielfältiger Verwerthung unser so einfaches Wachsthumsgesetz fähig ist. Ich enthalte mich hier absichtlich einer Erörterung der muthmasslichen Gründe für die histologische Scheidung der einzelnen Zellengruppen des Hauptkeimes, ich habe zwar darüber Vermuthungen, aber ihre Mittheilung wäre noch eine allzuvorzeitige.

Ich kann indess unseren Gegenstand nicht verlassen, ohne wenigstens kurz die theoretische Vorstellung über das Wesen der Zeugung und über die Verhältnisse der Erblichkeit zu berühren, die sich aus unsern bisherigen Betrachtungen ergeben.

Nachdem ich im Obigen den Nachweis geführt habe.

dass die gesammte Bildung der Körperanlagen sich auf ein verhältnissmässig einfaches Grundgesetz des Wachsthums zurückführen lässt, gestalten sich auch die Anforderungen an eine Theorie der Zeugung sehr viel einfacher als diess bis dahin der Fall war. Die Multiplicität von Eigenschaften, die wir von einer Generation auf die folgende übergehen sehen, verlangen nicht mehr eine Multiplicität von verschiedenartigen in Ei und Samen aufgespeicherten Kräften, sondern sie ist auf einige wenige Grundbedingungen zurückzuführen.

Die primitive Eizelle theilt die Eigenschaften aller Zellen, dass sie durch äussere Reize kann zur Theilung gebracht werden. Bezeichnen wir diese Eigenschaft nach der in der Physiologie hergebrachten Weise als Reizbarkeit (formative Reizbarkeit Virchows), so scheint es, dass wenigstens für die reife Eizelle die Reizbarkeit eine spezifische ist, d. h. dass jene nur einer ganz bestimmten Categorie von Reizen zugänglich ist und zwar den Reizungen durch den Samen. Diess kann bedingt sein durch den Schutz der Eihülle, oder durch irgend andere besondere Organisationsverhältnisse, deren Diskussion wir hier übergehen können. Die gesammte Masse der Eizelle braucht nun aber nicht in ihrem ganzen Umfange denselben Grad der Reizbarkeit zu besitzen. Schon die Lagerung im Eierstock und das Vorhandensein einer Mikropyle kann zur Folge haben, dass die Reizbarkeit an verschiedenen Stellen der Eizelle eine verschiedene ist, ebenso werden Zeit, Temperatur und chemische Zusammensetzung des umgebenden Mediums auf die Reizbarkeit der Eizelle Einfluss ausüben. Bezeichnen wir die Reizbarkeit mit E, so ist also in der Eizelle

$E = \varphi(x, y, z, t, \vartheta, \chi)$ oder wenn wir wieder ϑ und χ als constant annehmen $E = \varphi\,(x, y, z, t)$.

In den Eigenschaften dieser, allerdings nicht direct zugänglichen Function ist, wie mir scheint der ganze Erblichkeitseinfluss Seitens der Mutter zu suchen.

der Rheinstand niedrig ist, mit diesem dem Rheine zufliessen, wenn aber das Rheinwasser bei hohem Stande landeinwärts dringt, so werden sie mit dem Grundwasser zurückgestaut. Je nach dem Rheinstande werden sich also hier und in der St. Johannvorstadt ganz besondere Zustände, respective Gehalte des Sodwassers an festen Stoffen und an Verunreinigungen zeigen; überhaupt sind nothwendig alle durch Fluss-, Bach- oder Teichwasser beeinflussten Sode unserer Stadt periodischen Schwankungen im Gehalte unterworfen, worüber ich nicht versäumen werde nähere Studien zu machen.

Einen nicht zu unterschätzenden Zufluss erleidet das Grundwasser von jenen in den Hügeln zu beiden Seiten des Rheinthales verborgenen Quellen, von welchen aus ihm das Wasser durch die Geröllmassen zufliesst. Ich erinnere an die Hügel südlich von Basel, ob den Gundeldingen, ob dem Holee u. s. w., welche aus tertiärem Letten und Sandstein, bedeckt mit diluvialem Gerölle, Löss und Lehm bestehen, ferners an den Tüllingerberg nördlich von der Stadt, welcher aus tertiärem Letten, mit Schichten von weissem Süsswasserkalk bedeckt, besteht, an den Dinkelberg (St. Crischonaberg), dessen Basis Letten ist, welcher mit Muschelkalk bedeckt ist. Wäre das Kleinbasler Grundwasser nicht durch diese kalkhaltigen Wasser beeinflusst, so würde es einen weit geringeren Gehalt an Mineralstoffen besitzen. Das Wasser derjenigen Sode, welche vorzüglich durch Wiesewasser gespeist werden, unterscheidet sich im Gehalte an Mineralstoffen wesentlich von dem, das wir als ein Gemisch des weichen Wiesewassers und des harten Quellwassers zu betrachten haben. Da die Mischungsverhältnisse je nach der Lage des Sodes, je nach dem Quartiere und der Strasse, sehr verschieden sein können, so treffen wir auch mehr oder weniger harte Sodwasser in Kleinbasel an.

Doch ausser der Speisung des Grund Quell-, Fluss- und Bachwasser spielen auch mungsverhältnisse eine wesentliche Rolle l über die Qualität und Quantität der in ihm e mentlich verunreinigenden Bestandtheile, wes unterlasse auf die verdienstvolle Arbeit des ter Falkner über das Niveau des Grundwa die von Herrn Professor Albrecht Müller dar Schlüsse zu verweisen.

Im Allgemeinen folgt das Niveau des der Oberfläche des blauen Lettens, und fällt Rheine entfernten höheren Stadttheilen in s dem Rheinbette, im Grossbasel auch theilw sige zu. Natürlich kann die Bewegung des von den höheren Stadttheilen aus unter der und namentlich die horizontale Fortbewegung engen Zwischenräume im Sand und Gerölle n sam von Statten gehen, wesshalb das Gru genug hat von den im Gerölle enthaltenen u einem Infectionsheerde dahinein gelangten S scher und mineralischer Natur, fester ode Form, in sich aufzunehmen.

Im Allgemeinen ist in Kleinbasel die W den Brunnen viel grösser als in Grossbasel, Theil Ursache des im Allgemeinen minderen Kleinbasler Sodwasser an festen Stoffen und an organischen Stoffen in Folge grösserer Ve mag. In Folge der, durch den Birsig und den R Geröllen bedeckte Rheinebene gegrabenen, Rin auf der Grossbaslerseite zu beiden Seiten des die Hochfläche gegen den Centralbahnhof zu, a III mit „Höhe rechts vom Birsige" bezeichnet, u fläche gegen die Schützenmatte zu, ebenfalls a mit „Höhe links vom Birsige" bezeichnet. Zw

liegt das Birsigthal; die in diesem zu Tage tretenden Lochquellen finden sich auf Tabelle I, das in ihm heraufgepumpte Grundwasser auf Tabelle II verzeichnet. Auf Tabelle III finden sich auch Sode der unteren Terrasse des linken Rheinufers eingereiht, welche sich vom St. Johann-Schwibbogen durch die St. Johannvorstadt längs dem Rheine fortsetzt, und ferners Sode der oberen Terrasse (Spahlenvorstadt, Missionsstrasse) von 95 Fuss Höhe über dem Rheinpegel.

Auf der Tabelle V habe ich die Resultate der Analyse derjenigen Wasser zusammengestellt, welche aus Quellen ausserhalb der Stadt, in verschiedenen Entfernungen von derselben entstammen. Von den Tertiärhügelreihen südlich von Basel, ob Gundeldingen, St. Margarethen, wurde schon vor Jahrhunderten St. Margarethen- oder Münsterwerkwasser in die Stadt geleitet. Weiter hinten zwischen Binningen und Bottmingen, westlich vom Bruderholze, aus derselben Hügelreihe entspringt das im Jahre 1863 gefasste Bottmingerwasser. Auf der anderen Seite des Birsigthales zeigen sich in den Tertiärhügeln beim Holee, Neubad und weiter gegen Allschwyl zu, die 25 Quellen des Spahlenwerks. Wir besitzen ferners nördlich von Basel, in den Umgebungen des Dorfes Riehen, an den untern Gehängen des Crischonaberges, die ebenso schätzbaren Riehenquellen, welche über den untern thonigen Schichten des Muschelkalkes hervortreten, zu welchen sich die erst 1864 gefasste neue Quelle gegen Inzlingen zugesellt hat. Von ganz besonderer Wichtigkeit sind aber für unsere Stadt die von Angenstein und Grellingen, erstere von der Stadt, letztere von einer Gesellschaft, hergeleiteten Quellwasser, welche aus dem Korallenkalke des weissen Jura entspringen, indem durch die Spalten der mächtigen zerklüfteten Kalkfelsen die atmosphärischen Gewässer bis zur Oberfläche der Lettformation an der Basis des Korallenkalkes dringen. Wer sich einen

Begriff von der hier zu Gebote stehenden
und dem enormen Drucke machen will, der
armesdicken 120 bis 160 Fuss hohen Wassers
aus der Fontaine auf dem Aeschenplatze in di
und ferners den enormen Erguss von 100 bis
bei den Angensteiner- und 500 bis 6000 Hälb
Grellingerquellen (je nach der trockenen od
reszeit), ein Ertrag, welcher den der sämmt
städtischen Wasserwerke mehr als dreimal i
Angensteinerquellen liegen im Schlossgute A
der rechten Thalwand des Birsthales, im Ge
Kanton Bern gehörenden Gemeinde Tugginge
Quellen, welche in ziemlicher Höhe über
meist auf Wiesen zu Tage treten, bisher unbe
zugeflossen waren. Die Grellingerquellen ent
auf der rechten Thalseite des Birsthales, di
im sogenannten Pelzmühlethale, welches sich
nuten unterhalb Grellingen vou der Birs in
gegen Seewen hinaufzieht, im Gebiete der So
Gemeinde Seewen; die Hauptquelle entspringt
Seewenerbaches, und war nur sichtbar, wenn
trocken lag; andere reichhaltige Quellen hir
seitwärts, kleinere an der linken Thalwand d
thales, am Fusse mächtiger Felswände zu Ta
die sogenannten Neuthalquellen, in einem an
Seitenthale im Gebiete der Gemeinde Grellinge
lend, früher die Wasserräder der Papierfabril
zu treiben hatten. Nun aber fliessen schon sei
alle diese Quellen vereint nach unserer Stadt.
schaft für Wasserversorgung der Stadt Basel,
reits ihren zweiten Geschäftsbericht gedruckt
Bild der erfreulichen Entwicklung ihres schön
mens niedergelegt hat, sowie die hohen stä
hörden haben sich um unsere Stadt hoch verd

indem sie dem bei deren fortwährender Vergrösserung schon seit längeren Jahren bemerkbar gewordenen Wassermangel auf gründliche Weise abgeholfen haben. Den verschiedenartigsten Bedürfnissen ist nun vollständig Genüge geleistet, indem wir nicht nur über eine *hinreichend grosse Wassermasse* gebieten, welche in Folge des hohen Druckes bis in die obersten Stockwerke der Häuser geleitet und mit Hülfe der durch die ganze Stadt vertheilten Hydranten zum Feuerlöschen, Spritzen der Strassen etc. angewandt werden kann, sondern auch über *gutes reines Trinkwasser*, wie die weiter unten aufgezählten Resultate der chemischen Analyse es beweisen.

Nach diesen einleitenden Betrachtungen wende ich mich zur Aufzählung der Resultate, welche sich mir bei Ausführung verschiedenartiger analytischer Operationen mit den verschiedenen Wasserquellen ergeben haben. Den erhaltenen Resultaten und den daraus abgeleiteten Betrachtungen stelle ich stets die Untersuchungsmethode voraus.

I. Beobachtung der äusseren Eigenschaften, des Geruchs, des Geschmacks und der Farbe.

Zur Beobachtung des Geruches wurde etwa ½ bis 1 Liter des Wassers, wenn es nicht schon deutlich bei der gewöhnlichen Temperatur roch, gelinde erwärmt. Die Farbe wird am besten in dicker Schichte, zum Beispiel in einem Glascylinder, beobachtet.

Nur in wenigen Fällen fand ich solche auffällige äussere Merkmale: Geschmack, Geruch oder Farbe, oder alle drei. Ich verweise auf Tabelle IX. Die hier aufgezählten sieben Sodwasser von drei verschiedenen Quartieren unserer Stadt zeigten gelbliche bis braungelbe Farbe, widerlichen Geruch und Geschmack. Der Geruch von Nr. b 1 erinnerte an den der Abtrittjauche; besonders auffallend

auf Verunreinigungen, die im vorletzten Wint(
derer Heftigkeit wiederauftretende Typhusepid
hohe Sanitätsbehörde, welche zu jeder Zei
geleistet hat wie sehr ihr das sanitarische
Bevölkerung am Herzen liegt, und welche
war die sanitarischen Zustände unserer Stad
sern, versäumte nicht umfassende geologische u
Untersuchungen über die Boden- und Grun(
hältnisse ausführen zu lassen, welche letzte
gabe des ständigen Experten dieser hohen I
öffentlichen Chemikers, bildeten. Schon am 1
habe ich die Resultate meiner Arbeit der ho
behörde einzureichen die Ehre gehabt.

Ehe ich meine Mittheilungen beginne, l
angenehme Pflicht zu erfüllen, dreien meiner fr
tikanten, welche bei dieser Arbeit mit rühmli
und mit grosser Exactheit unter meinen Auge
haben, nämlich dem Herrn Bussmann von Lie
Chemiker am eidgenössischen Militärlaboratori
dem Herrn Eduard Hoffmann und dem Herrn Au
Privatassistent in meinem Laboratorium, meine
Dank für die geleistete Hülfe auszudrücken. M
diesen vielfachen Untersuchungen dieselbe Bel
getragen haben, welche mir selbst zu Theil g

Wie die Ueberschrift sagt, so habe ich
besonders das für die Hygieine Wichtige in's
und die Lösung der folgenden Fragen mir zur
stellt: „Welches ist die chemische Beschaffenh
schiedenartigen Trinkwasser der Stadt Basel?
bei allen solcher Art, dass sie den an ein Trin
stellten Anforderungen vollständig genügt, oder
oder jener unserer Trinkwasserquellen solche
halten, deren Gegenwart einem Wasser das Præ
tarisch nachtheilig" oder „ungesund" zuzieht?

wassers dürfte von verschiedenen Ursachen abzuleiten sein, von welchen ich bloss einige andeuten will. Die Fæces enthalten bekanntlich Eisen; 100 Theile Asche menschlicher Excremente enthielten zum Beispiel nach Porter $2\frac{1}{2}$, nach Fleitmann $2\frac{1}{10}$ Theile Eisenoxyd. (Der Harn enthält nur Spuren von Eisen). Aus einer undichten Abtrittgrube oder Dohle wird sonach neben den organischen Stoffen auch Eisen in den umliegenden Boden und, wenn die Umstände (geologische Formation u. s. w.) günstig sind, in das Grundwasser gelangen. Wenn, was hier geschah, während einiger Zeit fleissig mit Eisenvitriol desinficirt wird, so wird eine noch grössere Menge von Eisen die undichte Abtrittgrube verlassen und in den Boden sich verbreiten. Auch die Küchenwasser, in welchen von eisernen Kochgeschirren beim Reinigen abgeschabte Eisentheile niemals fehlen, die durch die mannigfachen, namentlich sauern Zersetzungsprodukte der im Küchenwasser enthaltenen Abfälle von Speisen bald in Lösung übergeführt werden, dürften von den Cisternen oder Versieggruben aus nur allzuoft einen Weg in die Sodschachte finden und zur Vermehrung des Eisengehaltes des Wassers etwas beitragen. Es werden auch die von Dohlen, Agden, Abtrittgruben, Ställen etc. aus in den Boden versiegenden organischen Stoffe das in den Geröllen reichlich verbreitete Eisenoxyd zu Oxydul reduciren; dieses wird sich mit bei der Verwesung und Fäulniss der organischen Stoffe gebildeter Kohlensäure zu Carbonat vereinigen, welches sich im kohlensäurehaltigen Grundwasser löst und in die Sode gelangt. Kommt das Wasser hernach mit der Luft in Berührung, so oxydirt sich das Eisenoxydul wieder zu Sesquioxyd, das Wasser nimmt in Folge Bildung eines basisch kohlensauren Eisenoxydsalzes eine gelbe Färbung an, trübt sich nach und nach immer mehr und setzt schliesslich alles Eisen als Oxyd ab.

Hiermit will ich jedoch nicht so verstanden sein, als

die wirklichen Anforderungen sind, welche man bei solchen hygieinischen Fragen an den chemischen Experten stellen darf.

Bezüglich der geologischen Beschaffenheit des Bodens und der damit zusammenhängenden Wasserverhältnisse verweise ich auf die Arbeit von Herrn Professor Albrecht Müller: „über das Grundwasser und die Bodenverhältnisse der Stadt Basel", Festschrift der naturforschenden Gesellschaft in Basel 1867, sowie auf dessen früher veröffentlichte geognostische Skizze des Kant. Basel und auf die schon vor 45 Jahren erschienene geologische Beschreibung des Kantons Basel von Herrn Rathsherrn Peter Merian. Nur einige wenige Erläuterungen, welche mir zum bessern Verständnisse des hier Mitzutheilenden wünschenswerth erscheinen, um so mehr als wir es hier mit Aufgaben zu thun haben, deren Lösung nur der vereinten Anstrengung des Geologen und Chemikers möglich sein wird, mögen vorausgeschickt werden. Bei diesem Anlasse spreche ich Herrn Professor Albrecht Müller, sowie Herrn Stadtrath R. Merian-Burckhardt, Präsident des löbl. Brunn- und Bauamts, für die gütigst gemachten Mittheilungen meinen besten Dank aus.

Unsere Häuser stehen auf den mächtigen Geröllablagerungen der Diluvialperiode und unter diesen ruht der blaugraue sandige kalkhaltige Thon oder Mergel der mittleren Abtheilung der Tertiärformation, der sogenannte blaue Lett, auf welcher wasserdichten Unterlage sich die das lockere Gerölle durchdringenden Tagwasser als Grundwasser ansammeln. In den tiefsten Stadttheilen, namentlich zu beiden Seiten des Birsigs und auch im St. Albanthale, tritt der Letten unter den Geröllschichten zu Tage und fliesst das Grundwasser in den sogenannten *Lochbrunnen* hervor. Das auf solche Weise im St. Albanthale zu Tage tretende Wasser aus etwa 10 einzelnen Quellen wird in ein Reservoir in der St. Albanvorstadt gepumpt, von wo aus es 15

eisen umsetzte. Es möchte sich wohl auch der bei der Fäulniss schwefelhaltiger thierischer Stoffe gebildete Schwefelwasserstoff direct mit dem in Lösung befindlichen Eisenoxydul zu Schwefeleisen und Wasser umsetzen. Der Prozess geht natürlich nur in verschlossenen Flaschen vor sich, da sich das Schwefeleisen beim Stehen des Wassers an der Luft zu Eisensulfat oxydiren und wieder in Lösung übergehen würde. Ein Absatz von Schwefeleisen deutet somit auf leicht veränderliche faulige organische Stoffe, Gyps oder andere Sulfate, und Eisengehalt; oder auf in Fäulniss begriffene schwefelhaltige organische Stoffe und Eisengehalt. In den auf Tabellen I bis VII verzeichneten Sodwassern setzte sich selbst nach Monaten kein Schwefeleisen ab. Gleichzeitig mit der Bildung von Schwefeleisen tritt meist auch freies Schwefelwasserstoffgas auf, welches an seinem characteristischen Geruche zu erkennen ist.

Oft wo uns die chemische Analyse vollständig im Stiche lässt, reagirt noch das Geruchsorgan. Ich habe Gelegenheit an einem Sodwasser an der Binningerstrasse (Nr. 19), siehe Tabelle II, von Zeit zu Zeit den Geruch nach Leuchtgas wahrzunehmen, während es mir nicht möglich war, die Gegenwart dieses Gases auf chemischem Wege zu constatiren. Dennoch war der Gasgeruch oft so auffallend, dass Kühe und Pferde dieses Wasser nicht saufen wollten. Wir haben es hier noch immer mit derselben Infection zu thun, welche vor nun sechs Jahren von dem Gasometer der alten Gasfabrike aus stattgefunden und eine Reihe von Sodwassern des Birsigthales in der Steinenvorstadt dergestalt verunreiniget und mit Geruch und Geschmack nach Gas beladen hat, dass dieselben während längerer Zeit ungeniessbar waren. Je nach der Witterung (Trockenheit oder Regenzeit) zeigt sich der Geruch am erwähnten Sodwasser, welches ich periodisch beobachte und auf den Gehalt an

festen Stoffen und organischen Verunreinigur
in stärkerem oder geringerem Maasse, ver
weise auch ganz. Unstreitig ist der Geröllb
mit theerartigen Stoffen durchzogen, welch
am Gerölle anhaften, und daher vom Gru
nicht oder nur sehr wenig fortgeschwemmt
dern zwischen dem Gerölle oder auf dem
anhaftend bleiben; wohl aber werden die i
birten Gasreste nach und nach vom Grun
Dass die am nächsten gelegenen Sode mehr l
den als die weiter entfernten in der Steinenv
seinen Grund in der allmähligen Oxydatio
durch die im lockeren Gerölle enthaltene Lu
halb der Gehalt des Grundwassers an Gase
abnimmt, je grösser die Entfernung des So
tionsheerde ist. Natürlich hängt es auch von
oder geringeren Ansammlung dieser theeri
im Boden ab, ob die Sode hier mehr dort v
reiniget werden. Auch Capillaritätserschei
eine nicht unwichtige Rolle spielen. Dass
wenn auch geringe Menge der theerigen St
wasser lösen wird, darf herzhaft angeno
wenn es auch im Verhältniss zur Wassermer
sind. Wie alle organischen Stoffe, so werd
eine allmälige Zersetzung erleiden und da v
hat und sie nicht vom Grundwasser bedeckt
der Verwesung anheimfallen; doch möchten
vergehen, bis mit diesen Infectionsmassen v
geräumt sein wird.

II. Trübung.

Trübes Wasser wurde stets filtrirt un
Wasser zur Untersuchung verwendet. Der

bleibende Satz wurde einer chemisch-mikroscopischen Untersuchung unterworfen, wodurch aber bloss der allgemeine Character ermittelt werden sollte, und wobei sich die verschiedenartigsten Formtheile dem Auge darboten, wovon ich namentlich Holzfasern, Cuticulafetzen von Pflanzen, Infusorien, Pilzfäden und zahlreiche graulich-gelbliche bis bräunlich-gelbe Flocken erwähne, welche letztere ich im Satze einer grossen Zahl von Sodwassern vorgefunden habe. Es sind mir Wasser vorgekommen, welche erst nach mehrständiger Ruhe, ja oft erst nach 12 und mehr Stunden die fein suspendirten Theilchen in Form grösserer lockerer Flocken fallen lassen. In manchen Wassern bestund der Satz zum grossen Theile aus Eisenrost, das vom Pumpwerke herrühren wird.

Lehrreicher als die chemisch-mikroscopische Untersuchung der im Wasser suspendirten Theile ist diejenige des Brunnenschlammes, wie sie L. Radlkofer in München vorgenommen hat, wie sie aber leider für Basel noch vollkommen fehlt.

Radlkofer hat bei seiner Untersuchung des Schlammes von vier Brunnen eine Masse von organischen Formtheilen nachgewiesen, die zum Theile fremdartige, nur zufällig von aussen herbeigeführte Beimengungen genannt werden müssen, zum Theile aus der unmittelbaren Umgebung des Brunnens stammen, zum Theile auch als wesentliche organische Beimengungen von im Wasser des Brunnens lebenden Organismen zu betrachten sind. Sicher beeinflusst die Beschaffenheit des Schlammes auf dem Grunde eines Brunnens den Gehalt des darüber stehenden Wassers an organischen und unorganischen Substanzen, somit die Güte des Trinkwassers. Es ist einleuchtend, dass der in jedem Sodschachte nach und nach sich ansammelnde Schlamm von Zeit zu Zeit entfernt werden muss, und dass Sodschächte, welche seit 20 bis 100 Jahren nicht mehr gereiniget wurden, deren

Schlamm sich von Generation zu Generation forterbt, und welche in freundnachbarlicher Beziehung zu einer undichten Abtrittgrube stehen, nach und nach ein Wasser liefern, das nichts weniger als rein und sanitarisch zuträglich genannt werden kann. Solche Fälle kommen hier vor, wo man hie und da eine Lobrede auf eine „besonders vorzügliche“ Abtrittgrube hören kann, weil der Eigenthümer sie gar nie zu leeren brauche, indem ihr Inhalt sich von selbst nach unten, nach rechts oder links ergiesst. Im Kleinbasel zum Beispiel kamen Sode vor, welche im Dezember 1865 2 bis 4 Zoll hoch Schlamm enthielten.

Sobald ein Wasser trübe ist, befindet es sich in einem sehr verdächtigen Zustande, denn die Trübung kann Dinge enthalten, welche spezifisch schädlich wirken. Rührt die Trübung bloss von Eisenrost her, nun so fehlt etwas am Pumpwerke und der Fehler ist dadurch zu verbessern, dass die einzelnen Theile desselben auseinandergenommen und gereiniget werden. Besteht sie aber aus todten oder lebenden organischen Theilen, so ist eine gründliche Reinigung des Brunnschachtes nöthig, welche dadurch geschehen kann, dass man den Schlamm und das Wasser tüchtig untereinander rührt und dann mit einem Locomobil wenn möglich die ganze Menge des im Schachte vorhandenen Wassers auspumpt, was am besten bei niederem Stande des Grundwassers möglich sein wird. Hierauf lässt man das Wasser sich wieder ansammeln, rührt wieder den Rest von Schlamm und das Wasser durcheinander und pumpt nochmals aus. Die Reinigung aber, wie sie gewöhnlich vorgenommen wird, geschieht leider nur zu oft auf ungenügende und oberflächliche Weise.

Mag nun die Frage: „ob nur die fauligen, vom Wasser nicht mehr gedeckten, aber angefeuchteten organischen Stoffe „im Boden, nach Herrn Prof. von Pettenkofer's Annahme, „oder ob auch der unmittelbare Genuss des mit unreinen

„Stoffen beladenen Grundwassers, nach den Ansichten An-„derer, die Entstehung und Verbreitung von Typhus und „Cholera veranlasse", so oder anders beantwortet werden, so wird doch gewiss Jedermann ein klares Brunnwasser einem trüben mit Schlammtheilen erfüllten, lebende und todte organische Stoffe enthaltenden Wasser vorziehen. Ueberdiess müssen wir, da die Frage, wie sich das im Boden entwickelnde Gift, zu dessen Annahme wir nach den sorgfältigen Beobachtungen einer Reihe von Forschern berechtigt sind, verbreite und den Menschen inficiren könne, noch lange nicht gelöst ist, um so vorsichtiger sein, und alles vermeiden, was nur im geringsten dem natürlichen Reinlichkeitsinstincte widerspricht. Ueberdiess sind wir ja jetzt im Besitze des vorzüglichen Grellingerwassers, das mit verhältnissmässig geringen Kosten in jedes Haus geleitet werden kann.

Ausser den lebenden microscopischen Organismen des Brunnschlammes, über deren Schädlichkeit oder Unschädlichkeit wir blosse Vermuthungen auszusprechen vermögen, sind unstreitig auch die todten, in Fäulniss begriffenen organischen Stoffe zu befürchten, denn aus diesen bilden sich beim Zerfalle, der dem Tode sofort folgt, eine Masse neuer organischer Producte, welche sich im Wasser lösen und demselben, wenn sie in grösserer Menge sich bilden, einen übeln Geschmack und Geruch zu ertheilen vermögen, und ihm das Gepräge eines eigentlich fauligen Wassers geben. Durch den im Grundwasser, in der Bodenluft und in dem im Gerölle verbreiteten Eisenoxyd (und Manganoxyd) enthaltenen Sauerstoff erleiden sie wohl zum Theile eine günstige Veränderung durch Oxydation, doch kann die verhältnissmässig nur geringe Sauerstoffmenge eine grössere Masse solcher organischen Stoffe nicht bewältigen.

Nur ein einziges Mal zeigte das Wasser eines Lochbrunnens eine schwache Trübung, nämlich in den letzten Zeiten

das des Marktplatzbrunnens, während bei den Sodwassern der grossen und kleinen Stadt nur allzu oft Trübungen vorkamen. Unter den von auswärts in die Stadt geleiteten Quellwassern kam namentlich beim Bottmingerwerk hie und da Trübung durch erdige Theile vor.

Ferners war das Wasser des Steinenwerks schon zu wiederholten Malen stark trübe durch rothbraune Fetzen, welche aus dem Abflusscanale einer naheliegenden Papierfabrike durch seitliche Infiltrationen in die Quelle gelangt waren und dem Wasser eine schleimige Consistenz gaben.

Während Trübungen durch erdige Theile sich bald auf dem Boden der Flaschen absetzen, sind solche organische Verunreinigungen höchst widerlicher Art und machen das Wasser ungeniessbar.

Sonst aber zeichnen sich unsere von auswärts in die Stadt geleiteten Quellwasser durch Klarheit vor einer grossen Zahl von Sodwassern aus.

III. Reaction auf Schwefelwasserstoffgas und dessen Verbindungen.

Hierzu wurde $1/4$ bis $1/2$ Liter Wasser in einem Kölbchen, worauf ein Pfropf sass, durch welchen eine fein ausgezogene Röhre gesteckt war, welche dicht unter dem Korke mündete, und über deren Spitze ein mit einer essigsauren Bleioxydauflösung getränktes Papier ausgespannt war, zuerst allein und dann nach Ansäuerung mit etwas Salzsäure erwärmt. Wenn freies Schwefelwasserstoffgas vorhanden ist, so wird es durch blosses Erwärmen ausgetrieben und der Bleistreif wird gebräunt, sind aber Schwefelwasserstoffgasverbindungen da, so zeigt sich erst beim Erwärmen des angesäuerten Wassers die Bräunung des Bleistreifs. Sind beide, freier und gebundener Schwefelwasserstoff, vorhanden, so wird, wenn das Wasser so lange für sich allein

erwärmt wurde, als noch Bräunung des Streifs sich zeigte, hernach beim Erwärmen mit Salzsäure eine neue Bräunung verursacht. *) Man kann das Gas auch in eine alkalisch gemachte Bleiacetatlösung leiten, welche die geringste Spur von Schwefelwasserstoff durch eine geringere oder stärkere Färbung anzeigt.

Ich hatte mir früher vorgestellt, dass wohl in einer grösseren Anzahl von durch städtische Infectionsheerde beeinflussten Sodwassern Schwefelwasserstoff oder dessen Verbindungen vorhanden seien, wurde aber durch die Resultate meiner Untersuchungen anders belehrt. Es zeigte sich nämlich dieses Product der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe oder der Zersetzung schwefelsaurer Salze durch organische Stoffe nur in einzelnen wenigen Sodwassern, so zum Beispiel im Sodwasser Nr. 11 der Tabelle III A, welches stark nach faulen Eiern roch und an der Luft eine Trübung von Schwefel zeigte, im Uebrigen aber nicht sehr stark verunreiniget war, obgleich dieser Sod eine Reihe von möglichen Infectionsheerden und zwar drei Abtrittgruben, zwei Cisternen und einen Jauchebehälter, theils zu nächsten Nachbaren hatte.

Es war mir sehr auffallend, dass dieses Wasser keinen stärkeren Gehalt an organischen Fäulnissstoffen zeigte, nicht stärker auf Nitrite reagirte, und nicht gefärbt war.

Von den stark durch Fäulnissstoffe verunreinigten Wassern der Tabelle IX reagirten nur zwei auf freies Schwefelwasserstoffgas, nämlich Nr. a schwach und b 2 ziemlich stark, ein einziges Nr. a reagirte etwas auf gebundenes.

---

*) Schon die leiseste Färbung des Bleistreifs ist zu beachten; die Reaction ist jedenfalls höchst empfindlich, und der Schwefelwasserstoff dürfte kaum mit einem andern Gase in vorliegendem Falle zu verwechseln sein.

Ein Wasser braucht also durchaus nicht Schwefelwasserstoff zu enthalten, um „durch thierische Fäulnissstoffe verunreiniget“ genannt werden zu müssen. Der Schwefelwasserstoff ist ja ein, sowohl durch wechselseitige Zersetzung mit anderen Körpern, als auch durch Oxydation sehr leicht zerstörbarer Körper. Das Wasser der Tabelle IX b 1 mag desshalb keinen Schwefelwasserstoff enthalten, weil derselbe durch einen anderen Körper, das Eisenoxyd, zerstört, das heisst weil dessen Wasserstoff oxydirt und der Schwefel theils als solcher, theils als Schwefeleisen ausgeschieden wurde.

Befindet sich ein Sod in unmittelbarer Nähe einer Dohle, einer Abtrittgrube oder einer Cisterne, dann ist mehr Grund vorhanden, dass das Wasser Schwefelwasserstoff enthalte, als wenn die Entfernung des Sodes von dem Infectionsheerde eine grössere ist. Im ersteren Falle ist die Zeit der Wanderung der flüssigen organischen Stoffe durch den Boden bis zum Grundwasser zu kurz, als dass der Schwefelwasserstoff total zerstört werden könnte, im letzteren Falle aber dauert die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes im Kiesgerölle, sowie diejenige der Sauerstoff abgebenden Oxyde, lange genug, um auch die letzte Spur von Schwefelwasserstoff zu tilgen.

Dass in der zahlreichen Klasse von Gypshaltigen durch organische Stoffe verunreinigten Sodwassern, namentlich der grossen Stadt, kein Schwefelwasserstoff vorkommt, scheint ein Beweis dafür zu sein, dass die darin enthaltenen organischen Körper zu wenig thätiger chemischer Natur sind, um den Gyps zu Schwefelcalcium reduciren zu können, welches seinerseits erst durch das Kohlensäure haltige Wasser in kohlensauren Kalk und Schwefelwasserstoffgas verwandelt wird. Die Ursache aber der geringeren Thätigkeit der organischen Stoffe, welche aus unserem städtischen Terrain in das Grundwasser gelangen, möchte zum Theil wohl da-

erwärmt wurde, als noch Bräunung des Streifs sich zeigte, hernach beim Erwärmen mit Salzsäure eine neue Bräunung verursacht.*) Man kann das Gas auch in eine alkalisch gemachte Bleiacetatlösung leiten, welche die geringste Spur von Schwefelwasserstoff durch eine geringere oder stärkere Färbung anzeigt.

Ich hatte mir früher vorgestellt, dass wohl in einer grösseren Anzahl von durch städtische Infectionsheerde beeinflussten Sodwassern Schwefelwasserstoff oder dessen Verbindungen vorhanden seien, wurde aber durch die Resultate meiner Untersuchungen anders belehrt. Es zeigte sich nämlich dieses Product der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe oder der Zersetzung schwefelsaurer Salze durch organische Stoffe nur in einzelnen wenigen Sodwassern, so zum Beispiel im Sodwasser Nr. 11 der Tabelle III A, welches stark nach faulen Eiern roch und an der Luft eine Trübung von Schwefel zeigte, im Uebrigen aber nicht sehr stark verunreinigt war, obgleich dieser Sod eine Reihe von möglichen Infectionsheerden und zwar drei Abtrittgruben, zwei Cisternen und einen Jauchebehälter, theils in nächster Nachbarschaft hatte.

Es war mir sehr auffallend, dass dieses Wasser keinen stärkeren Gehalt an organischen Fäulnissstoffen zeigte, nicht [illegible] und nicht gefärbt war.

Von den stark durch Fäulnissstoffe verunreinigten Wassern der Tabelle IX zeigten nur zwei auf feines Schwefel[illegible] [illegible] Nr. [illegible] schwach und [illegible] ziemlich stark, [illegible] Nr. [illegible] etwas auf [illegible].

---

*) [illegible] zu machen; [illegible] Schwefelwas[illegible] [illegible] Fälle [illegible]

Ein Wasser braucht also durchaus nicht Schwefelwasserstoff zu enthalten, um „durch thierische Fäulnissstoffe verunreiniget“ genannt werden zu müssen. Der Schwefelwasserstoff ist ja ein, sowohl durch wechselseitige Zersetzung mit anderen Körpern, als auch durch Oxydation sehr leicht zerstörbarer Körper. Das Wasser der Tabelle IX b 1 mag desshalb keinen Schwefelwasserstoff enthalten, weil derselbe durch einen anderen Körper, das Eisenoxyd, zerstört, das heisst weil dessen Wasserstoff oxydirt und der Schwefel theils als solcher, theils als Schwefeleisen ausgeschieden wurde.

Befindet sich ein Sod in unmittelbarer Nähe einer Dohle, einer Abtrittgrube oder einer Cisterne, dann ist mehr Grund vorhanden, dass das Wasser Schwefelwasserstoff enthalte, als wenn die Entfernung des Sodes von dem Infectionsheerde eine grössere ist. Im ersteren Falle ist die Zeit der Wanderung der flüssigen organischen Stoffe durch den Boden bis zum Grundwasser zu kurz, als dass der Schwefelwasserstoff total zerstört werden könnte, im letzteren Falle aber dauert die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes im Kiesgerölle, sowie diejenige der Sauerstoff abgebenden Oxyde, lange genug, um auch die letzte Spur von Schwefelwasserstoff zu tilgen.

Dass in der zahlreichen Klasse von Gypshaltigen durch organische Stoffe verunreinigten Sodwassern, namentlich der grossen Stadt, kein Schwefelwasserstoff vorkommt, scheint ein Beweis dafür zu sein, dass die darin enthaltenen organischen Körper zu wenig thätiger chemischer Natur sind, um den Gyps zu Schwefelcalcium reduciren zu können, welches seinerseits erst durch das Kohlensäure haltige Wasser in kohlensauren Kalk und Schwefelwasserstoffgas verwandelt wird. Die Ursache aber der geringeren Thätigkeit der organischen Stoffe, welche aus unserem städtischen Terrain in das Grundwasser gelangen, möchte zum Theil wohl da-

rin liegen, dass bei dem meist lockern Kiesboden, worauf unsere Stadt steht, eine genügende Menge Luft vorhanden ist, um die infiltrirten organischen Stoffe, ehe sie in das Grundwasser gelangen, in Verwesung überzuführen, wobei weniger thätige Producte wie bei der Fäulniss auftreten, indem sich solche von immer grösserem Kohlenstoff- und geringerem Wasserstoffgehalte bilden. Was vom Sauerstoffe der Bodenluft gilt, das gilt auch von dem 3ten Atome Sauerstoff des Eisensesquioxydes, welches in unserem Gerölle nie fehlt.

Wenn namentlich jene tiefen Gruben, die höchst selten oder nie geleert worden sind, nicht vollständig ausgerottet werden, so wird sich der Boden immer mehr und mehr mit thierischen Abfällen schwängern und der Sauerstoff der Bodenluft wird nicht mehr im Stande sein, die enorme Masse von Unrath zu bewältigen; es wird der Boden zu einem wahren Heerde der „*Fäulniss*" werden und die Fäulnissproducte werden massenhaft in die Sode gelangen und das Wasser verpesten; und dann wird dieses neben anderen Fäulnissproducten auch Schwefelwasserstoffgas und dessen Verbindungen enthalten. Was jetzt meist nur durch chemische Analyse ermittelt werden kann, „dass nämlich eine Verunreinigung durch organische Stoffe stattgefunden hat", das wird sich dann schon der Nase und dem Gaumen durch eckelerregenden Geruch und Geschmack kundgeben. Die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in unseren Sodwassern ist ein Trost für *uns*, indem die Infection des Bodens und des Grundwassers ich möchte sagen erst im Stadium der „Verwesung" der organischen Infectionsstoffe steht; hüten wir uns aber davor, dass nicht das zweite Stadium eintrete, nämlich dasjenige der Fäulniss, wo dann, falls auch keine neue Verunreinigung mehr stattfände, die nachfolgenden Generationen diese Verpestung des Wassers so lange ruhig ertragen müssten, bis die ganze Masse des Unrathes im Boden durch die lang-

same Ausschwemmung durch das Grundwasser und durch die langsame Einwirkung des Sauerstoffes vertilgt sein würde. Sorgen wir lieber jetzt schon dafür, dass dieser Fall nie eintreten kann, adoptiren wir das von Herrn Prof. Max v. Pettenkofer vorgeschlagene Fässersystem (siehe dessen Gutachten an die hohe Behörde von Basel „über die Kanalisirung der Stadt Basel") und entfernen wir aus den Häusern so oft wie nur möglich diese gefährlichen Abgänge; sorgen wir aber anderseits auch für Belehrung unserer Landleute über den Werth des Düngers, welchen sie leider noch so wenig kennen, dass sie den Dünger meist nur gegen Belohnung abführen wollen.

So lange aber noch die Abtrittgruben existiren, hat jeder Hausbesitzer die heilige Pflicht über den Zustand seiner Grube zu wachen, denn er ist es nicht nur sich, sondern auch seinen Nachbaren und den in grösserer Entfernung wohnenden schuldig. Der eigene Sod kann oft, wenn er auch unmittelbar neben der Grube sich befindet, ganz reines Wasser liefern, während das Sodwasser eines Nachbarhauses, ja ferne gelegener Häuser verunreiniget wird. Es kommt eben auf die locale Beschaffenheit des Bodens, die Neigung der Schichten und das Gefälle des Grundwassers an. Natürlich wird von einer einzelnen Abtrittgrube eine verhältnissmässig geringe Verunreinigung bewirkt; wenn aber alle Hausbesitzer gleich nachlässig sind, so treten grosse Mengen von Faeces, Urin, Küchenwasser u. s. w. aus all' den Gruben in den Boden und in dasselbe Grundwasser ein. Nehmen wir durchschnittlich für einen Menschen täglich nur drei Pfunde feste und flüssige Excremente an, so wird uns klar sein, welche enorme Menge dieses Unrathes die Bevölkerung Basels jährlich dem Boden überliefert, wo Verwesung oder gar Fäulniss eine Unmasse neuer Producte entstehen macht.

Auch Capillarerscheinungen wirken mit, so dass auch

aus diesem Grunde die zu grosse Nähe des Sodes und der Gruben jetziger Construction entschieden zu verwerfen ist.

Das Grundwasser gewisser Quartiere, Strassen oder Häuser ist eben ein Gemeingut aller der hier Wohnenden, über dessen Erhaltung in reinem Zustande zu wachen sich die hohe Sanitäts- und Baubehörde zur Aufgabe gestellt hat. *Erst wenn wir das Grundwasser als ein öffentliches Gut aufzufassen beginnen, wenn wir uns die allgemeine Gefahr stets vor Augen halten, welche durch dessen Verunreinigung nothwendigerweise eintreten muss, dann haben wir den ersten Schritt zur Vermeidung einer ferneren Infection desselben gethan. Was unsere Vorfahren durch Unkenntniss verdorben haben, das müssen und wollen wir wieder langsam gut zu machen suchen. Die Wissenschaft hat uns über die Existenz eines grossen Uebels belehrt, machen wir ihre Erfahrungen zu einem Segen für die kommenden Generationen.*

IV. Reaction auf Ammoniak und dessen Verbindungen.

Ein höchst feines Reagens ist das von J. Nessler, eine kalihaltige Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid, welches, wenn ein Wasser auch nur äusserst geringe Mengen Ammoniak oder Ammonsalz enthält, eine gelbe Färbung verursacht, herrührend von der Ausscheidung von Jodquecksilberammonium (NHg^4J, 2 HO). Ich füllte einen Cylinder mit dem Wasser an und fügte etwa 30 Tropfen des Reagens hinzu, wobei bei allen untersuchten Wassern höchstens eine schwache Färbung sichtbar wurde. Zur deutlicheren Wahrnehmung der Färbung des Niederschlages stellte ich daneben einen zweiten gleich grossen Cylinder mit dem Wasser allein gefüllt auf. Ausserdem wandte ich zur Nachweisung der äusserst geringen Ammonmengen, welche in natürlichen Wassern vorzukommen pflegen, die Quecksilberchloridlösung an, von welcher einige Tropfen zu einem Was-

ser gesetzt, welches eine Spur freies oder kohlensaures Ammon enthält, mindestens eine weisse Opalisirung verursachen, namentlich nach Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali oder von kohlensaurem Natron, wodurch auch in Wasser, welches nur eine Spur eines neutral reagirenden Ammonsalzes enthält, Opalisirung eintritt.

Es gaben mit Quecksilberchloridlösung nach Zusatz von kohlensaurem Kali folgende Reactionen:

Wasser des Lochbrunnens am Gerberberg, 6. Nov. 1866:
weisse Opalisirung.

Wasser des Lochbrunnens beim Stadthause, 6. Nov. 1866:
sehr schwache weisse Opalisirung.

Wasser der Goldquelle am Birsig (Steinenvorstadt), 5. Juni und 7. Dezember 1866:
weisser Niederschlag.

Wasser des Sodes Nr. 56 Freienstrasse, 7. Dezember 1866:
weisser Niederschlag.

Wasser des neuen öffentlichen Sodes an der Theaterstrasse, 6. November 1866:
keine Reaction.

Wasser des öffentlichen Sodes in der Steinenthorstrasse, 7. Dezember 1866:
weisser Niederschlag.

Wasser des Sodes von Nr. 19 Binningerstrasse, 26. Juli 1866:
keine Reaction.

Wasser des Sodes von Nr. 12 Gerbergasse, 28. Mai 1866:
weisser Niederschlag.

Wasser des Sodes von Nr. 34 am Blumenrain, 6. Sept. 1866:
weisser Niederschlag.

Wasser des öffentlichen Sodes in der St. Johannvorstadt, 7. Dezember 1866:

spurenweise Opalisirung.

Wasser des öffentlichen Sodes „Wilhelm Tell" (Aeschenvorstadt), 7. Dezember 1866:

spurenweise Opalisirung.

Wasser des öffentlichen Sodes bei der Schmiede in der Aeschenvorstadt, 13. Dezember 1865:

spurenweise Opalisirung.

Wasser des Sodes Nr. 5 Clarastrasse, 29. November 1866:

weisse Trübung.

Wasser des öffentlichen Sodes an der oberen Rebgasse, 15. Dezember 1866:

keine Reaction.

Wasser des öffentlichen Sodes an der Utengasse, 15. Dezember 1866:

keine Reaction.

Wasser der Quellen von Grellingen und Angenstein, vereiniget, 6. November 1866:

sehr schwache Opalisirung.

Wasser des St. Margarethenwerks, 7. April 1866 und 28. Nov. 1865:

keine Reaction.

Wasser der Quellen von Bottmingen, Juli 1866:

keine Reaction.

Wasser der Riehenquellen, 23. Dezember 1865:

keine Reaction.

Wasser des Spahlenwerks, 6. Dezember 1865:

keine Reaction.

Wasser des Rheines, Mitte des Stromes (obere Fähre), 3. Februar 1866:

keine Reaction.

Wasser der Wiese, 6. November 1866:

keine Reaction.

In den stark inficirten, auf Tabelle IX verzeichneten Sodwassern, entstunden folgende Reactionen:

Wasser des Sodes von Nr. 11 Centralbahnplatz, 14. März 1866

sehr starker Niederschlag von schwarzer Farbe, Quecksilberchlorid - Quecksilberamid enthaltend, zum grössten Theile aber aus Schwefelquecksilber bestehend.

Wasser des Sodes von Nr. 33 Rheingasse, 14. März 1866:

starke weisse Trübung.

Wasser des Sodes von Nr. 23 Rheingasse, 14. März 1866:

starke weisse Trübung.

In 15 Fällen gab sonach das Grundwasser:

4 Male keine Reaction auf Ammonverbindungen,
3 „ eine spurenweise Reaction,
2 „ eine sehr schwache Reaction,
6 „ eine stärkere, aber immerhin noch schwache Reaction.

Das von auswärts in die Stadt geleitete Quellwasser reagirte in sechs Fällen:

5 Male gar nicht,
1 „ spurenweise.

Rhein- und Wiesewasser reagirten gar nicht auf Ammonverbindungen, während die stark infizirten zum Genusse ganz untauglichen drei Sodwasser aus Tabelle IX sehr deutliche Reactionen zeigten, und gleichzeitig das eine derselben auf Schwefelwasserstoff reagirte.

Die Zahl der Untersuchungen scheint mir noch eine zu geringe zu sein, um irgend welche endgültigen Schlüsse daraus ziehen zu dürfen. Auch wird wohl ein und dasselbe Wasser mit den beiden erwähnten Reagentien zu verschiedenen Zeiten verschieden starke Reactionen geben. Es ist anzunehmen, dass ein Wasser, welches sonst nicht durch stickstoffhaltige organische Stoffe verunreiniget wird, nach und nach die ihm von Natur her eigenen geringen Mengen Ammoniak durch den Einfluss des im Wasser gelösten Sauerstoffes immer mehr und mehr verlieren wird, indem sich aus dem Wasserstoffe Wasser und aus dem Stickstoffe durch die salpetrige Säure hindurch endlich Salpetersäure bildet. Auch der Sauerstoff der Bodenluft und der schon mehrmals erwähnten Oxyde spielt eine Rolle. Wenn aber das Grundwasser durch irgend welche städtische Infectionsheerde beeinflusst wird, so enthält es eine, wenn auch nur geringe, so doch nachweisbare Menge von Ammoniak, welches sich durch Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen gebildet hat. Läuft dann ein solches verunreinigtes Wasser auf einem kurzen Wege in einen Sodschacht, so werden wir auch dort das Ammoniak nachzuweisen vermögen; hat es jedoch eine längere Strecke Weges durch lockeren Geröllboden zurückzulegen, so oxydirt sich das Ammoniak, an dessen Stelle wir dann eine entsprechende Menge von salpetriger Säure oder gar von Salpetersäure antreffen.

Grossen Werth wird Niemand, vom sanitarischen Standpunkte ausgehend, auf solche geringe Mengen oder gar nur Spuren von Ammoniak legen, obgleich sie geologisch-chemisches Interesse bieten, als Ueberreste eines der Zwischenglieder der Nitratbildung aus organischen Stoffen. Von grösserer Wichtigkeit scheint mir, in sanitarischer Beziehung, das Resultat einer weniger scharfen Methode der Nachweisung freien und gebundenen Ammoniaks zu sein, ich meine

die Prüfung mit Hülfe des rothen Lacmus- oder des gelben Curcumapapieres. Zu diesem Zwecke erhitzte ich etwa $1/4$ bis $1/2$ Liter des betreffenden Wassers in einem Kölbchen mit aufgesetztem Korke und durchgesteckter fein ausgezogener Röhre zuerst für sich allein und hielt dicht über die Oeffnung der Röhre einen angefeuchteten rothen Lacmus- oder Curcumastreif; bei Anwesenheit einer für Trinkwasser unnormalen Menge von freiem Ammoniak färbt sich der erstere blau, der letztere bräunlich bis braun. Ich stellte mit allen auf den Tabellen angeführten Wassern diese Prüfung an, erhielt aber nur in einem einzigen Falle, bei dem auf Tabelle IX verzeichneten stark infizirten Sodwasser c 3 eine, und zwar starke Reaction.

Alsdann erwärmte ich eine zweite Portion desselben Wassers mit etwas Aetzkalilösung und prüfte wieder mit dem Papiere. Hierbei erhielt ich folgende Reactionen:

Keine mit dem Wasser der Lochbrunnen, eine spurenweise Reaction mit dem durch eine Dohle beeinflussten Sodwasser von Nr. 12 Gerbergasse, siehe Tabelle II Nr. 10; eine geringe mit dem Sodwasser siehe Tabelle II Nr. 14, dessen Beeinflussung durch thierische Infectionsheerde ebenfalls erwiesen ist, wesshalb es gar nicht mehr benützt wird, eine ziemlich starke Reaction mit dem Sodwasser von Nr. 31 Utengasse, siehe Tabelle IV Nr. 16 a, dessen Verunreinigung durch eine Dohle sicher ermittelt wurde und welches eine sehr deutliche gelbe Färbung besass.

Weder in den auswärtigen Quell-, noch in den Bach- und Flusswassern konnte ich auf diese Weise Ammoniak oder dessen Verbindungen entdecken; wohl aber zeigten die stark infizirten Sodwasser der Tabelle IX eine geringe bis ziemlich starke Reaction.

Hieraus und aus den übrigen Ergebnissen meiner Arbeit leite ich die Sätze ab:

1) Alle bisher untersuchten Wasser Basels, welche auf die beschriebene Weise auf Ammoniak reagirten, waren in mehr oder minder starkem Grade durch organische Stoffe städtischer Infectionsheerde verunreiniget.

2) Aber nicht alle Wasser, welche durch solche städtische Infectionsheerde beeinflusst und durch organische Stoffe verunreiniget sind, enthalten eine genügende Menge Ammoniak, um dasselbe auf die beschriebene Weise entdecken zu können.

Jedes Wasser, welches so auf Ammoniak reagirt, ist für mich mit Bezug auf Reinheit höchst verdächtig; doch erlaube ich mir nicht aus diesem Verhalten allein ein Urtheil zu fällen, sondern werde nur um so eher zu noch anderen Reactionen (auf organische Stoffe etc.) veranlasst.

V. Reaction auf salpetrige Säure und auf Salpetersäure.

Zur Prüfung auf diese beiden Stoffe wendete ich Schœnbein's vortreffliche Methode mit Jodkaliumstärkekleister und reiner verdünnter Schwefelsäure an. Es wurden in zwei Cylinder von gleichen Dimensionen zwei genau abgemessene gleich grosse Portionen (100 bis 200 Cubikcentimeter) des zu untersuchenden Wassers gefüllt, nachdem die eine derselben während 5 Minuten nach Schœnbein's Vorschrift mit Zinkamalgam zur Reduction der Nitrate zu Nitriten geschüttelt worden war. Hierauf wurden zu beiden Portionen dieselben Mengen von Stärkekleister, Jodkaliumlösung und verdünnter Schwefelsäure gefügt und umgeschüttelt, worauf in beiden Cylindern zu gleicher Zeit sofort, nach 10 Minuten und nach 25 Minuten die Färbung der Flüssigkeiten beobachtet wurde. Die Reagentien waren vorher sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft worden. Aus der Differenz der

Intensität der Färbungen in beiden Portionen schloss ich auf die Anwesenheit von Salpetersäure neben salpetriger Säure.

War in beiden Cylindern die Färbung so stark, dass dem Auge kein Unterschied in derselben bemerkbar wurde, so verdünnte ich beide mit einer gleich grossen Menge Wassers in dem Maasse bis die Nüance helle genug war, um einen Unterschied wahrnehmen zu können. — Länger als 5 Minuten darf das Zinkamalgam nicht mit einer auf Nitrat zu prüfenden Flüssigkeit geschüttelt werden, da sonst eine weitere Reduction der Nitrite stattfindet. — Wie aus den näheren Angaben auf der Tabelle VIII erhellt, ist die Vorsicht sehr am Platze die Beobachtung über 10 Minuten und noch mehr auszudehnen, da ja namentlich in verdünnten Lösungen die Körper nur allmälig auf einander einwirken und die Reactionen sich nicht immer sofort, wenigstens nicht mit der entsprechenden Intensität, einstellen. Die Jodstärkereaction in Sonderheit wird (siehe meine Notiz in diesen Verhandlungen 1862, Seite 437—444: „über eine die Jodstärkereaction maskirende (verlangsamende) Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen") durch die Anwesenheit gewisser Stoffe bedeutend verzögert.

Seitdem Schœnbein in allem Regen- und Schneewasser salpetrigsaures Ammoniak nachgewiesen und die Allgegenwart dieses Körpers, der Nitrite überhaupt, in der gesammten Natur ermittelt hat, sind wir daran gewöhnt in jedem Wasser sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure, natürlich an verschiedene Basen gebunden, anzutreffen. Doch schien es mir erwünscht eine grössere Zahl der verschiedenartigsten Wasser auf Nitrite und Nitrate zu prüfen und die Frage zu lösen, ob sich die verschiedenen Trinkwasser unserer Stadt von einander mit Bezug auf die Menge dieser beiden Körper unterscheiden. In den Colonnen XII und XIII der Tabellen I bis und mit VII, sowie in den Co-

lonnen XIX und XX der Tabelle IX findet sich die Stärke der Nitritreaction mit Jodkaliumstärkekleister und Schwefelsäure und diejenige der Nitrit- plus Nitratreaction mit ebendenselben Reagentien, aber nach Reduction der Nitrate zu Nitriten mit Zinkamalgam, angegeben.

Wo die Nitrit- und die vereinigten Nitrit- und Nitratreactionen gleich stark sind, da kann man nur Nitrite als vorhanden annehmen; da jedoch diese Schätzung nicht Anspruch auf sehr grosse Schärfe machen kann, so können Spuren von Nitrat übersehen werden. Da wo keine Reaction auf Nitrite entsteht, aber eine geringere oder grössere Bläuung in der mit Zinkamalgam geschüttelten Wasserprobe sich zeigt, da fehlen die Nitrite, wohl aber sind Nitrate vorhanden. Erhält man nach und vor der Reduction Reactionen, so lässt sich dadurch ungefähr das Verhältniss der Menge von Nitriten zur Menge von Nitraten abschätzen, dass man die dunkler gefärbte Portion, deren Färbung den Nitriten- plus Nitraten entspricht, so weit mit Wasser verdünnt bis die Stärke der Bläuung derjenigen der Nitritreaction gleichkommt. Aus der zur Herabstimmung der Farbintensität nöthigen Wassermenge lässt sich approximativ der Mehrbetrag der Färbung und hieraus das Verhältniss von Nitrit zu Nitrat berechnen. Angenommen, man habe zum Beispiel, um die der Nitrit- plus Nitratreaction entsprechende undurchsichtige Bläuung auf die schwache bläuliche Färbung, welche nur Nitrit entspricht, herabzudrücken, die mit Zinkamalgam behandelt gewesene Portion auf ihr dreifaches Volum mit Wasser verdünnen müssen, so geht hieraus hervor, dass die Farbintensität der Nitritreaction zu der der Nitrit- plus Nitratreaction sich wie 1 zu 3 verhält, und folglich auf je zwei Theile Salpetersäure nur ein Theil salpetrige Säure im Wasser enthalten ist.

Die näheren Angaben über die zu drei verschiedenen

Zeiten beobachteten Reactionen finden sich auf Tabelle VIII a und b verzeichnet. Wir ersehen daraus, dass der Gehalt der verschiedenen Wasser an Nitriten und Nitraten ein sehr verschiedener ist.

Die Lochbrunnwasser reagirten in 22 Fällen 13 Male gar nicht bis höchstens schwach, in 9 Fällen ziemlich bis sehr stark auf Nitrite, die Sodwasser Grossbasels sehr verschieden, die eine Hälfte gar nicht bis höchstens schwach, die andere Hälfte ziemlich stark bis sehr stark, ebenso die Sode Kleinbasels; die auswärtigen Quellwasser reagirten meist nur spurenweise, zur Seltenheit stärker, die Sode zweier umliegenden Ortschaften unterschiedlich, die Flusswasser meist nur schwach, die stark infizirten Sodwasser verschieden.

Hinsichtlich der vereinigten Nitrit- und Nitratreaction reagirten die Lochbrunnwasser ohne Unterschied ziemlich stark bis sehr stark, die Sode Grossbasels nur in vier einzelnen Fällen schwach, sonst immer (in 60 Fällen) ziemlich stark bis sehr stark, die Sode Kleinbasels immer mindestens ziemlich stark, meist sehr stark, dito die Quellwasser von auswärts, die Sode zweier umliegenden Ortschaften nur einmal schwach, sonst fast immer stark, die Flusswasser nur in einem Falle sehr schwach, sonst bis sehr stark, die stark infizirtenSodwasser schwach bis sehr stark.

Nirgends fehlen die Nitrate, ja selbst in ausgezeichneten Quellwassern erhalten wir zum Theile starke Reactionen. Die Nitrite sind oft in minimer, oft gar nicht, oft in grösserer Menge vorhanden, je nach der Herkunft des Wassers.

Unmöglich können allgemeine Sätze über den Gehalt eines Wassers an Nitriten und Nitraten aufgestellt werden; das aber hat sich mir bei meinen Untersuchungen ergeben, dass reine Quellwasser höchstens eine schwache Reaction

auf Nitrite geben, meist nur eine spurenweise oder gar keine. In den zwei Fällen, wo eine stärkere Reaction erhalten wurde, haben wir es entweder mit einer noch ungefassten Quelle (Nr. 4, 1 a siehe Tabelle V) oder mit dem durch eine städtische Leitung und möglicherweise von irgendwoher etwas verunreinigten Wasser (Nr. 6 b 3 siehe Tabelle V) zu thun.

Die schon im Regenwasser enthalten gewesene Menge von salpetriger Säure und diejenige, welche das hernach durch den Boden rieselnde Wasser aus diesem aufnimmt, wird nach und nach durch den im Wasser gelöst enthaltenen Sauerstoff und namentlich beim Durchrieseln durch das Gerölle durch den Sauerstoff der Bodenluft (und durch den Sauerstoff des Eisensesquioxydes) zu Salpetersäure oxydirt, wesshalb wir in solchen bei ihrem Laufe durch den Boden nicht infizirten Wassern wohl Salpetersäure, aber keine oder nur in spärlicher Menge salpetrige Säure, gleichsam nur der Verwesung entgangene Reste antreffen.

Wenn aber anderseits Grundwasser durch mit organischen Stoffen imprägnirten Boden fliesst, so werden diese die im Wasser gelösten Nitrate zu Nitriten, theilweise noch weiter reduciren, und wir treffen dann in solchen verunreinigten Wassern eine mehr oder weniger starke Menge von Nitriten und oft gar keine Nitrate an. So erhielt ich mit dem stark durch organische Fäulnissstoffe verunreinigten Wasser Nr. a der Tabelle IX nur eine schwache Reaction auf Nitrate und eine ebenso schwache auf Nitrite, ein Zeichen, dass hier die sicher vorhanden gewesene Salpetersäure zum grössten Theile nicht nur zu salpetriger Säure, sondern noch weiter desoxydirt worden ist.

Es mögen unter Umständen recht complicirte Vorgänge im Boden während dem Laufe des Bodenwassers stattfinden, Oxydationen und Desoxydationen mit einander abwechseln, je nach der Beschaffenheit der Schichten, durch welche das

Wasser läuft. Ein mit Fäulnissstoffen in Berührung gekommenes Grundwasser wird, gleich darauf in Sodschachten heraufgepumpt, ein schlechtes Trinkwasser sein; auf seinem spätern Laufe kann es aber, wenn es durch reine Erdschichten rieselt und mit einer genügenden Menge Bodenluft in Berührung kommt, hierdurch so gereiniget werden, dass die darin enthaltenen Fäulnissstoffe nach und nach der Verwesung anheimfallen; und wenn auch die organischen Stoffe nicht ganz verschwinden, so bilden sich doch aus den übelriechenden, übelschmeckenden und sogar gefärbten Fäulnissproducten farblose, nicht riechende und nicht schmeckende Zwischenproducte des Verwesungsprozesses; dasselbe Grundwasser wird somit an entfernten Stellen Trinkwasser von genügender Reinheit zum Genusse liefern. Während die ersten Sode ein stark nitrithaltiges Wasser mit nur wenig Nitraten enthalten, so wird aus den mit auf solche Weise gereinigtem Grundwasser gespiesenen Soden ein Wasser gepumpt, das wenig oder gar keine Nitrite enthält, wohl aber stark auf Nitrate reagirt.

Immer beweist ein Gehalt an Nitraten und Nitriten, welcher grösser als der in von städtischen Fäulniss- und Verwesungsheerden unabhängigen Quellen auf dem Lande ist, dass eine Verunreinigung durch lokale Einflüsse stattgefunden hat, sei es nun durch Abtritte oder Dohlen, durch Cisternen oder Ställe, durch Gewerbe oder durch sonstige Ursachen, welche aufzuzählen überflüssig ist. Sicher ist der grösste Theil der mit unseren Lochbrunnquellen und Soden der grossen und kleinen Stadt zu Tage geförderten Nitrate das Product der Verwesung des Stickstoffs der menschlichen und thierischen Abfälle, sowie des bei der Fäulniss gebildeten Ammoniaks. Die Menge des in Form von salpetriger Säure (Nitriten) und Salpetersäure (Nitraten) alljährlich durch das Grundwasser dem Rheine zugeführten Stickstoffs muss eine sehr beträchtliche sein, deren Be-

rechnung bis dahin wenigstens unmöglich ist. Die Herren Prof. Pagenstecher sel. und Apotheker Dr. Müller in Bern haben schon vor längerer Zeit auf die beträchtlichen Mengen von Nitraten hingewiesen, welche im Grundwasser Berns alljährlich der Aare zufliessen und die Herkunft auch aus den städtischen Infectionsheerden abgeleitet.

Was die beträchtliche Menge von Nitriten in einer Reihe von unseren Sodwassern anbetrifft, so haben wir es also hier entweder mit der noch nicht complet beendeten Verwesung des Stickstoffs oder des Ammoniaks oder mit der Desoxydation der Nitrate durch organische Stoffe zu thun. Immer aber erregt die Anwesenheit einer über Spuren hinausgehenden Menge Nitrits den Verdacht in mir, dass das Wasser in erheblichem Maasse durch organische Stoffe verunreiniget ist, und wenn nicht immer, so wird doch meist diese Vermuthung bestätigt. Die Anwesenheit von Nitrit ist für mich das Zeichen der chemischen Thätigkeit, respective der Beweglichkeit der Atome der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe. Die Nitrite sind stets als Zwischenstufe eines, sei es pro-, sei es regressiven chemischen Umwandlungsprozesses zu betrachten.

Ich will nicht über das Gebiet der Chemie heraustreten und Ansichten aufstellen, die allein dem kundigen Physiologen und Pathologen zustehen. Ich möchte aber die Frage wenigstens berühren: welchen Einfluss üben die Nitrite und welchen die Nitrate im menschlichen Körper aus? Sind wohl die Nitrate in der geringen Menge, wie sie im Wasser genossen werden, und bei solcher Verdünnung von nachtheiligem Einflusse auf die Gesundheit? ich glaube bis Beweise dafür vorliegen nein, denn sie gehören jedem Wasser, auch dem besten Trinkwasser als normaler Bestandtheil an. Ob von den Nitriten das gleiche gelten ?

Wenn auch die im Körper vorgehenden Prozesse nicht immer ganz so vor sich gehen, wie wir es nach unseren auf Versuche in Retorten und Kolben gestützten Theorieen uns vorstellen möchten, so dürfen wir doch wohl annehmen, dass die Nitrite im Körper sich ebenso leicht wie ausserhalb desselben verändern. Und abgesehen von ihrem eigenen Verhalten hängt mit ihrer Anwesenheit im Wasser organische Verunreinigung zusammen, über deren chemische Natur und desshalb auch über deren chemisch-physiologisches Verhalten wir überaus wenig, ja fast gar nichts wissen; ein Wasser, welches grössere Mengen Nitrit enthält, sollte desshalb, vom sanitarischen Standpuncte aus betrachtet, verworfen werden.

Zum Nachweise der Nitrite und Nitrate in den Wassern gibt es wohl keine bessere, schneller und sicherer zum Ziele führende Methode als die besprochene und angewandte von Schönbein, wodurch mit leichter Mühe auch das relative Mengenverhältniss beider approximativ ermittelt werden kann. Auch im Rückstande eines Wassers kann die Salpetersäure durch die bekannten verschiedenen Reactionen entdeckt werden. Aber nur die Schönbein'sche Methode gestattet die beiden Säuren, die salpetrige Säure und die Salpetersäure, neben einander zu entdecken, und, strenge genommen, sind alle diejenigen Methoden zu verwerfen, wo ein Verdampfen des Wassers, respective eine Concentration desselben nöthig ist, weil während des Verdampfens Veränderungen vor sich gehen, welche entweder die eine oder die andere der beiden Säuren ganz oder zum Theile verschwinden machen. Die salpetrige Säure hat beim Eindampfen Gelegenheit ganz oder zum Theile sich in Salpetersäure zu verwandeln, umgekehrt kann die Salpetersäure dnrch organische Stoffe je nach deren Natur zum Theil oder ganz zu salpetriger Säure und diese noch weiter reducirt werden, wesshalb derjenigen Methode der

entschiedene Vorzug einzuräumen ist, welche gestattet auf das frische Wasser direct zu prüfen, ehe irgend welche Veränderungen Platz gegriffen haben.

In Betreff der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure versuchte ich namentlich die in der 4. Auflage von Fresenius's Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse Seite 589 empfohlene Methode. Für solche Wasser, welche nur Nitrate enthalten, ist die Methode zu empfehlen, für solche aber, worin neben NO^5 noch NO^3 enthalten ist, lässt sich dieselbe nicht anwenden, da dann zwei Processe neben einander gleichzeitig stattfinden, nach den Gleichungen:

I. $6\ FeCl + KaO,\ NO^5 + 4\ ClH = 4\ HO + KaCl + 3\ (Fe^2Cl^3) + NO^2$

II. $2\ FeCl + KaO,\ NO^3 + 2\ ClH = 2\ HO + KaCl + Fe^2Cl^3 + NO^2$

so dass eine Berechnung, nach Titration des noch als Oxydul vorhandenen Eisens mit Chamäleonlösung unmöglich ist. Man kann wohl berechnen wieviel in einem Liter Wasser disponibler Sauerstoff in der darin vorhandenen Gesammtmenge von Nitrit plus Nitrat enthalten ist, diese Sauerstoffmengen der verschiedenen Wasser unter sich vergleichen, und dann' nach Berücksichtigung der Farbintensität bei der Nitrit und bei der vereinigten Nitrit- und Nitratreaction approximativ auf die Menge der salpetrigen Säure und der Salpetersäure schliessen, doch genügte mir diess nicht um die nicht gerade sehr nothwendige und doch sehr viel Zeit in Anspruch nehmende Bestimmung mit den einzelnen Wassern vorzunehmen.

IV. Reaction mit Silbernitratlösung und mit Goldchloridlösung auf organische leicht oxydirbare Substanzen.

Wie bekannt werden die Silbersalze in ihrer Lösung durch eine grosse Reihe organischer Substanzen zerlegt,

das heisst es wird dem Silberoxyde durch die leicht oxydirbaren Elemente derselben, durch den Kohlenstoff und Wasserstoff, der Sauerstoff in der Kochhitze entzogen, so dass metallisches Silber ausgeschieden wird. Desshalb steht die Silbernitratlösung schon längere Zeit zur Prüfung der Wasser auf organische Bestandtheile im Gebrauche. Schon Spuren organischer Substanz werden angezeigt, indem sich das Wasser röthlich färbt. Bei meinen Versuchen wandte ich 100 bis 200 Cubikcentimeter des Wassers an, versetzte mit Silbernitratlösung und beobachtete zuerst in der Kälte, in welcher sich weisses Chlorsilber ausscheidet, wenn Chlormetalle vorhanden sind; dann erst wurde zur Kochhitze erwärmt, wobei sich, wenn organische Stoffe vorhanden waren, metallisches Silber ausschied, das an der Färbung des Niederschlages oder am Beschlage der weissen Porcellanschale erkannt wurde. In einer zweiten Portion des Wassers wurde mit dem ebenfalls gebräuchlichen und noch empfindlicheren Reagens auf organische und andere leicht reducirbare Stoffe, mit dem Goldchlorid, auch in der Kochhitze reagirt; es zeigt sich bei Anwesenheit einer grösseren Menge organischer Substanzen sowohl ein Niederschlag von metallischem Golde, als auch ein Beschlag an der weissen Schaale, bei nur Spuren braune bis violetblaue Färbung.

Die verschiedenen Wasser gaben mit Silberlösung folgende Reactionen in der Kälte:

I. die Lochbrunnwasser starke weisse Trübung,	bestehend aus Chlorsilber
II. die Sode Grossbasels meistens starke weisse Trübung,	
III. die Sode Kleinbasels schwächere weisse Trübung,	
IV. die auswärtigen Quellwasser starke weisse Trübung,	
V. die Flusswasser meistens schwache weisse Trübung,	

VI. die stark infizirten Sodwasser N° 2 und 3 weisse Trübung von Chlorsilber, N° 1 aber schwarzer Niederschlag, der aus Schwefelsilber mit etwas Chlorsilber bestund.

alsdann in der Kochhitze:

I. meist grauliche Färbung des in der Kälte erhaltenen Niederschlages, nur ein Mal bei Wasser aus einem Reservoir bräunliche,

II. dito,

III. grauliche bis schwarze Färbung des Chlorsilberniederschlages.

IV. Der Chlorsilberniederschlag blieb weiss; nur in zwei Fällen, wo eine Verunreinigung des Wassers durch die Wasserleitung stattgefunden haben mochte, zeigte sich grauliche Färbung das eine, grauviolete das andere Mal.

V. Es zeigte sich stets Reduction; aber von sehr verschiedener Stärke.

VI. Bei N° 2 zeigte sich schmutzig grauviolete, bei N° 3 rothviolete Färbung des Chlorsilberniederschlages; bei Nr. 1 war die Reaction wegen des in der Kälte ausgeschiedenen Schwefelsilbers nicht zu erkennen.

Ueberall wo die Silberlösung reducirt wurde geschah es auch mit der Goldlösung, und zeigte sich ein geringerer oder grösserer Beschlag bis Niederschlag. Auch hier machten die Quellwasser von auswärts eine Ausnahme, indem sie selbst in der Kochhitze nicht reagirten; nur in den zwei bereits angedeuteten Fällen, wo Verunreinigung durch die Leitung stattgefunden haben mochte, zeigte sich eine höchst geringe Ausscheidung von metallischem Golde.

VII. Titration mit Kalipermanganatlösung.

Die leichte Reducirbarkeit der Uebermangansauren Salze selbst in wässriger Lösung, namentlich nach Ansäuern

derselben mit etwas Schwefelsäure, und daher die Anwendung des Kalipermanganates zur Titration leicht oxydirbarer Substanzen ist bekannt. In den Wassern Basels kommen zweierlei leicht oxydirbare Stoffe, nämlich organische und salpetrige Säure vor, während die Menge des Eisenoxyduls zu geringe ist, um in Betracht zu fallen, ausser bei stark infizirten Wassern wie die auf Tabelle IX verzeichneten, worin eine grössere Menge Eisenoxydul vorkommen kann.

Bei der Titration verfuhr ich so, das $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter des Wassers nach Ansäuerung mit etwas verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure so lange in der Kochhitze mit der durch Normaloxalsäurelösung auf ihren Titre gestellten Kalipermanganatlösung aus einer in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilten Bürette versetzt wurde, bis das Wasser eine leise rothe Färbung annahm, welche selbst nach mehrminutenlangem Kochen nicht verschwinden durfte. Der Verbrauch an Permanganatlösung einer grösseren Reihe hiesiger Wasser findet sich in nachfolgender Zusammenstellung auf einen Liter Wasser berechnet; zugleich finden sich daneben die entsprechenden Bruchtheile eines Grammes verbrauchten festen Permanganates angegeben.

Die in den verschiedenerlei Wassern enthaltenen organischen Stoffe mögen höchst verschiedener Natur und desshalb von höchst verschiedener chemischer Thätigkeit sein; die einen werden leicht, die anderen schwer oxydirbar sein, so dass aus der Menge verbrauchter Permanganatlösung, wenn auch keine salpetrige Säure und kein Eisenoxydul in Betracht fallen sollten, durchaus nicht immer auf die relativen Mengen der in den Wassern enthaltenen organischen Stoffe geschlossen werden kann. Die für einen Liter Wasser nöthige Menge Kalipermanganatlösung giebt also nur ein ungefähres relatives Bild der in den verschiedenen Wassern enthaltenen Mengen leicht

oxydirbarer organischer und mineralischer Stoffe, von welchen letzteren in unseren Baslerwassern meist nur Spuren von Eisenoxydul, oft aber sehr verschiedene Mengen von salpetriger Säure enthalten sind. Um einen möglichen Einfluss der salpetrigen Säure anzuzeigen, steht neben der Zahl des verbrauchten Kalipermanganates die Nitritreaction angedeutet.

Es ist vorgeschlagen worden das Wasser nach Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure auch in der Kälte mit der Chamäleonlösung zu titriren und die hierbei verbrauchte Menge von der Gesammtmenge abzuziehen. Die in der Kälte nöthige Menge sollte der salpetrigen Säure und die Differenz der in der Kälte und in der Kochhitze nöthigen Mengen den organischen Stoffen entsprechen. Doch sind wir über die Natur der organischen Stoffe in den Wassern noch so wenig im Klaren, dass wir keinen Beweis dafür haben, dass nicht schon in der Kälte auch einige leichter oxydirbaren organischen Stoffe oxydirt werden. Es ist ferner empfohlen worden das zu titrirende Wasser vorher bis auf etwa $^2/_3$ einzukochen, um durch den fast nie fehlenden kohlensauren Kalk die etwa vorhandenen Ammonverbindungen zu zersetzen, doch gehen während des Eindampfens höchst wahrscheinlich Veränderungen der organischen Stoffe vor sich, welche deren Bedarf an Permanganatlösung sehr verändern, respective schwächen und es wird der Fehler ein noch grösserer als der durch Nichtbeachtung der Ammoniaksalze entstehende, die meist doch nur in höchst geringer Menge vorhanden sind. Die Permanganatlösung enthielt in 1000 Cubikcentimetern 2,7703 gramme Kalipermanganat: KaO, Mn^2O^7.

Tabelle und Numeros.	Name des Wassers und Datum des Schöpfens.	Bedarf eines Liters kochenden Wassers an Kalipermanganat.		Angabe der Nitritreaction
		Cubikcentimeter der Lösung.	Gramme Kalipermanganat.	
I.	II.	III.	IV.	V.
I.	**I Lochbrunnen.**			
1 d	Gerberbrunnen, 5. Juni 1866	1,6	0,0044	spurenweise
1 e	dito 6. Nov. 1866	2	0,0055	sehr starke
1 f	dito	3,2	0,0088	—
2 b	Brunnen beim Seufzen 5. Juni 1866	1,6	0,0044	starke
2 c	dito 6. Nov. 1866	2,4	0,0066	schwache
3 b	Wolfsbrunnen 5. Juni 1866	2	0,0055	sehr starke
4 b	Lochbrunnen in der Sattelgasse 5. Juni 1866	2	0,0055	starke
5 a	Kornmarktbrunnen 28. Nov. 1865	2	0,0055	spurenweise
5 b	dito 29. März 1867	2	0,0055	
6 I b	Lochbrunnen am Rhein, St. Alban 5. Juni 1866	0,8	0,0022	sehr schwache
6 III b	Dasselbe Wasser, Münsterplatzbrunnen, mit etwas Margarethenwerkwasser vermischt 5. Juni 1866	2,4	0,0066	starke
7 c	Goldquelle am Birsige 7. Dezbr. 1866	2,4	0,0066	sehr geringe
7 b	dito 5. Juni 1866	1,2	0,0033	starke
II.	**II. Sode Grossbasels.**			
1 d	Freienstrasse Nr. 56 7. Dezbr. 1866	4,8	0,0132	starke
16 b	Neuer öffentl. Sod, Theaterstrasse 5. Juni 1866	5,6	0,0155	spurenweise
18 b	Oeffentlicher Sod, Steinenthorstrasse 5. Juni 1866	16	0,0440	—
18 c	dito 7. Dezbr. 1866	4	0,0110	—

I.	II.	III.	IV.	V.
24 c	Binningerstrasse Nr. 19 26. Juli 1866	3	0,0055	starke
20	Steinenvorstadt Nr. 57 3. Dezbr. 1866	4,4	0,0122	keine
10	Gerbergasse Nr. 12 28. Mai 1866	6	0,0165	sehr starke
III. A.				
12 b	Oeffentlicher Sod, St. Elisabethen, 7. Dezbr. 1866	4	0,0110	starke
21 c	Aeschenvorstadt Nr. 55 6. Novbr. 1866	6	0,0165	starke
22 b	Aeschenvorstadt, öffentlicher Sod „Wilhelm Tell" 7. Dezbr. 1866	2,8	0,0077	starke
33	Heumattstrasse Nr. 9 6. Novbr. 1866	2,8	0,0077	starke
III. B.				
12	Kohlenberg Nr. 23 14. Juni 1866	3,2	0,0088	starke
14	Blumenrain Nr. 34 6. Sept. 1866	2	0,0055	starke
15	Oeffentlicher Sod, St. Johann, vor dem neuen Baue 7. Dezbr. 1866	3,6	0,0099	—
IV.	**III. Sode Kleinbasels.**			
5 c	Waisenhaus 22. Juni 1866	1,6	0,0044	ziemlich starke
16 b	Utengasse Nr. 31 30. April 1866	20,6	0,0570	sehr starke
31	Riehenteichweg 10. Juli 1866	10	0,0275	—
	dito Nr. 18	5,6	0,0154	—
	dito Nr. 24/26	4	0,0110	—
	Riehenteichweg Nr. 28	3,2	0,0088	—
33	Clarastrasse Nr. 5 29. Novbr. 1866	12,4	0,0343	starke
34	Rappoltshof Nr. 3 15. Dezbr. 1866	2	0,0055	spurenweise
36	Hammerstrasse 15. Dezbr. 1866	2,8	0,0077	sehr schwache

I.	II.	III.	IV
35	Rappoltshof Nr. 8	33,6	0,09
	dito neuer Sod März 1867	8	0,02
37	Oeffntl Sod, obere Rebgasse	4	0,01
38	Oeffentl. Sod, Utengasse	2,8	0,00
39	Oeffentl. Sod, obere Rheingasse	2,4	0,00
V.	**IV. Quellwasser von der Umgebung Basels.**		
2 b	Quellen von Grellingen und Angenstein, vereiniget 6. Novbr. 1866	1,6	0,00
4 b 3	Margarethenwerkwasser	2,5	0,00
3 b	Bottmingerquellen im Juni 1866	4	0,01
6 b 2	Spalenwerkwasser, öffentlicher Brunnen vor der Schmiede, Spalenvorstdt. 6. Dezbr. 1865	2	0,00
4 b 1	Margarethenwerkwasser, öffentlicher Brunnen, bei der alten Gasfabrike 28. Novbr. 1865	2	0,00
VII.	**V. Flusswasser.**		
6	Rheinwasser, am Ufer Kleinbasels unterhalb d. Stadt beim Schindgraben geschöpft 3. Febr. 1866	10,8	0,02
4	Rheinwasser, am Ufer Kleinbasels, oberhalb der Stadt bei der Fähre geschöpft 3. Febr. 1866	3,6	0,00
5 b	Rheinwasser, a. Ufer Grossbasels, bei der untern Fähre geschöpft 3. Febr. 1866	4,4	0,01
3	Rheinwasser, a. Ufer Grossbasels, b. d. ob. Fähre geschöpft 3. Febr. 1866	4	0,01

I.	II.	III.	IV.	V.
1 b	Rheinwasser, obere Fähre, Mitte des Stromes 3. Febr. 1866	3,2	0,0088	sehr schwache
2 a	Rheinwasser, untere Fähre Mitte des Stromes 3. Febr. 1866	2,4	0,0066	sehr schwache
—	Birswasser bei St. Jakob 6. Nov. 1866	2,4	0,0066	spurenweise
—	dito am 29. März 1867	4,8	0,0132	—
—	Schützenmattenweiher 6. Novbr. 1866	13,2	0,0365	—
—	Rümelinbachwasser	2,0	0,0055	—
—	Wiesewasser, bei der Wiesebrücke geschöpft 6. Novbr. 1866	8,4	0,0233	—
—	dito am 29. März 1867	2,8	0,0077	—
	VI. Stark infizirte Sodwasser der Tabelle IX.			
a	Centralbahnplatz Nr. 11 14. März 1866	280	0,7757	sehr schwache
c 1	Rheingasse Nr. 33 14. März 1866	390	1,0804	schwache
c 3	Rheingasse Nr. 23 14. März 1866	44	0,1219	spurenweise

Als Nr. a und c 1, nachdem dieselben mehrere Monate lang in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt worden waren, wieder untersucht wurden, brauchte ein Liter von Nr. a nur 192 cc und von Nr. c 1 nur 138 cc der Permanganatlösung, was hiermit auf eine bedeutende Verminderung der Menge leicht oxydirbarer Stoffe hinweist, die sich auf Kosten theils des vorhandenen Eisenoxydes, theils der anwesenden Nitrite und Nitrate soweit oxydirt hatten, als es überhaupt in wässriger Lösung in der Kälte möglich war.

Wenn auch die im Körper vorgehenden immer ganz so vor sich gehen, wie wir (auf Versuche in Retorten und Kolben gestü uns vorstellen möchten, so dürfen wir doc men, dass die Nitrite im Körper sich eb ausserhalb desselben verändern. Und abge eigenen Verhalten hängt mit ihrer Anwesen organische Verunreinigung zusammen, über (Natur und desshalb auch über deren chemi sches Verhalten wir überaus wenig, ja wissen; ein Wasser, welches grössere Men hält, sollte desshalb, vom sanitarischen Stan trachtet, verworfen werden.

Zum Nachweise der Nitrite und Nitrat sern gibt es wohl keine bessere, schnelle zum Ziele führende Methode als die bespro(wandte von Schönbein, wodurch mit leic das relative Mengenverhältniss beider appr telt werden kann. Auch im Rückstande eine die Salpetersäure durch die bekannten vers actionen entdeckt werden. Aber nur die Methode gestattet die beiden Säuren, die s und die Salpetersäure, neben einander zu (strenge genommen, sind alle diejenigen Me werfen, wo ein Verdampfen des Wassers, Concentration desselben nöthig ist, weil wä dampfens Veränderungen vor sich gehen, der die eine oder die andere der beiden Sä zum Theile verschwinden machen. Die sa hat beim Eindampfen Gelegenheit ganz od sich in Salpetersäure zu verwandeln, umge Salpetersäure dnrch organische Stoffe je na zum Theil oder ganz zu salpetriger Säure weiter reducirt werden, wesshalb derjenige

wurde; ferners wird der Wasserstand des Rheines, die Jahreszeit, u. s. w. von Einfluss sein. Immerhin sind die unter V angegebenen Resultate insofern interessant, als sie beweisen, dass das durch Basel fliessende Rheinwasser an manchen Stellen keine ungewöhnlich grosse Menge fauliger leicht oxydirbarer organischer Substanz gelöst enthält. VII 6 beweist aber wie an gewissen Stellen der Gehalt an solchen Verunreinigungen wachsen und dann dem eines stagnirenden sumpfartigen fauligen Wassers mit schwachem Abflusse (siehe das des Schützenmattenweihers) gleichkommen kann.

Die bei den Titrationen mit Kalipermanganatlösung erhaltenen Resultate fasse ich in den Satz zusammen: es enthalten nur wenige der hiesigen Sodwasser eine aussergewöhnliche Menge solcher Stoffe (Fäulnissstoffe), welche durch Kalipermanganatlösung in der Kochhitze oxydirt werden.

Der mit Silber- und Goldlösung herausgestellte Unterschied zwischen dem Grundwasser unter unserem städtischen Terrain und demjenigen ausserhalb der Stadt hat sich hier nicht herausgestellt, so dass auf die in unserem städtischen Grundwasser enthaltenen Stoffe das Silbernitrat und Goldchlorid einen grösseren Einfluss als das Kalipermanganat auszuüben scheint.

VIII. Bestimmung des Gehaltes eines Liters Wasser an festen Bestandtheilen.

Dazu wurde $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter des Wassers in einer vorher ausgeglühten und dann gewogenen Platinschaale zur Trockne verdampft, der Rückstand so oft abwechselnd bei 100^0 Celsius getrocknet und dann gewogen, bis das Gewicht zweier Wägungen übereinstimmte, was gewöhnlich bei den zwei ersten Wägungen der Fall war. Der bei

100° Celsius getrocknete Rückstand, welcher auf 1 Liter Wasser berechnet wurde, und welcher in der Colonne I der Tabellen I bis und mit VII, sowie in der Colonne VIII der Tabelle IX verzeichnet ist, entspricht der Menge aller festen sowohl mineralischen als auch organischen Bestandtheile. Unter den ersteren sind als die hauptsächlichsten aufzuzählen: Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Natron, Kali.

In einer Fortsetzung dieser Arbeit werde ich einlässlich von den mineralischen Bestandtheilen unserer Wasser und auch von den nur in Spuren darin vorkommenden reden; hier aber berühre ich diesen Gegenstand nur mit wenigen Worten.

Es enthielt ein Liter Wasser die folgenden Mengen an Mineralstoffen, welche nach Fresenius's Anleitung zur Analyse natürlicher Gewässer siehe „Quantitative chemische Analyse IV. Auflage 1859" bestimmt wurden:

Beispiele für den Gehalt an Kalk in einem Liter:

Grundwasser im Grossbasel.

1	Lochbrunnen am Gerberberg	8. Juni 1861	0,2060	Gr.
2.	dito beim Stadthause	20. Nov. 1865	0,2045	„
3.	Freienstrasse Nr. 56	1860	0,2470	„
4.	Spalenberg Nr. 2	1865	0,1773	„
5.	Steinenthorstrasse „Brauerei Merian"	8. Dez. 1865	0,2256	„
6.	Steinenvorstadt „Lohgerberei"		0,1500	„
7.	Rümelinbachweg Nr. 12	Okt. 1861	0,1054	„
8.	Binningerstrasse Nr. 3	5. Juni 1866	0,2234	„
9.	Binningerstrasse Nr. 19	Jan. 1863	0,2024	„
10.	Sod alte Gasfabrik (Versuchschacht)		0,1825	„
11.	Sod Centralbahnhof		0,1322	„

12. St. Jakobstrasse Nr. 3	10. Nov. 1865	0,2406	Gr.
13. Aeschenvorstadt Nr. 55	Feb. 1861	0,2350	"
14. Nauenstrasse Nr. 1	Feb. 1865	0,1848	"

Grundwasser in Kleinbasel:

1. Sod R. Geigy'sche Fabrike gegenüber dem bad. Bahnhofe	5. Sept. 1864	0,0550	"
2. Riehenstrasse Nr. 17	1864	0,0466	"
3. Riehenstrasse Nr. 8	1864	0,0585	"
4. Riehenstrasse Nr. 21		0,0500	"
5. Riehenteichweg Nr. 26		0,0818	"
6. Sperrstrasse Nr. 55 & 57	11. Okt. 1865	0,0936	"
7. Städtisches Pumpwerkwasser vor dem Riehenthore		0,0555	"
8. Hammerstrasse Nr. 100	1. Sept. 1864	0,1589	"

Auswärtige Quellwasser:

1. Vereinigte Riehenquellwas.	23. Dez. 1865	0,1543	"
2. Spalenwerkwasser, grosse Hauptbrunnstube vor dem Walde	Sommer 1866	0,1473	"
3. Margarethenwerkwasser		0,1533	"
4. Angensteinerwasser (4 Quellen)	0,1070 bis	0,1378	"
5. Grellingerwasser			
a) Pelzmühlequelle	7. Juli 1865	0,1262	"
b) Kaltbrunnquelle	7. Juli 1865	0,1738	"
6. Bottmingerwasser		0,1416	"

Ein Liter des Grundwassers der Grossen Stadt enthielt sonach in 14 Fällen, und an verschiedensten Stellen aufgepumpt 0,105 bis 0,247 Gr. Kalk, das der Kleinen

Stadt in 8 Fällen 0,046 bis 0,159 Gr., ein Liter der von auswärts in die Stadt geleiteten Quellwasser 0,107 bis 0,174 Gr. Das Sodwasser der Grossen Stadt enthält durchschnittlich am meisten Kalk von allen hiesigen zu ökonomischen Zwecken verwandten Wassern; es liefert desshalb auch am meisten Kesselstein. Nr. 6 mit nur 0,150 Gr. und Nr. 7 mit nur 0,105 Gr. Kalk im Liter sind unzweifelhaft durch den Rümelinbach beeinflusst; Nr. 10 ist ein Sodwasser, das mittelst einer Dampfmaschine in grosser Masse heraufgepumpt wird. Lassen wir diese drei exceptionelle Fälle bei Seite, so ist die Minimalgrenze für den Kalkgehalt des Grundwassers der Grossen Stadt 0,177 Gr., während bei den auswärtigen Quellwassern selbst die Maximalgrenze nie diese Grösse erreicht hat.

Die relative Härte der verschiedenen Wasser, von welcher die Masse des Kesselsteins, das Verhalten gegen Hülsenfrüchte und der Seifenaufwand beim Waschen abhängt zeigt sich in auffallender Weise in den folgenden Resultaten. Es wurde nämlich genau bestimmt, wie viel von ein und derselben genau titrirten Seifenlösung, wie solche zur Bestimmung der Härte der Wasser angewandt zu werden pflegt, zu einer bestimmten Menge ($^1/_4$ Liter) der verschiedenen Wasser gesetzt werden muss bis nach kräftigem Schütteln ein dichter zarter Schaum entsteht, der fünf Minuten lang stehen bleibt. Es wurde die verbrauchte Menge Seifenlösung auf 1 Liter Wasser berechnet. Die in Colonne II stehenden Zahlen geben den Verbrauch an Seife in den verschiedenen Wassern an, wenn der beim Wiesewasser = 1 gesetzt ist.

Name des Wassers, Data des Schöpfens.	1 Liter Wasser brauchte bis zum Eintreten des Schaumes folgende Anzahl Cubikcentimeter der Seifenlösung.	Verbrauch an Seife, der beim Wiesewasser = 1 gesetzt.
Grundwasser im Grossbasel.		
Lochbrunnen am Gerberberg 6. Nov. 1866	317,5	4,53
Lochbrunnen beim Stadthause 6. Nov. 1866	284	4,05
Reservoir, St. Albanwerk, 6. Nov. 1866	237,8	3,39
Goldquelle Steinenvorstadt, 7. Dez. 1866	215,5	3,08
Sod Freienstrasse Nr. 56, 7. Dez. 1866	273,7	3,91
öffentlicher Sod Theaterstrasse, 5. Juni 1866	226	3,23
öffentlicher Sod Steinenthorstrasse, 5. Juni 1866	204,5	2,92
öffentlicher Sod St. Johannvorstadt, 7. Dez 1866	210	3
öffentlicher Sod St. Elisabethen, 7. Dez. 1866	216,5	3,09
öffentlicher Sod „Wilhelm Tell" Aeschenvorstadt, 7. Dez. 1866	223,9	3,19
Heumattstrasse Nr. 9, 6. Nov. 1866	251,5	3,59
Grundwasser im Kleinbasel.		
Sod Rappoltshof Nr. 3, 15. Dez. 1866	73	1,04
Sod Hammerstrasse, 15. Dez. 1866	72,5	1,03
öffentlicher Sod obere Rebgasse, 15. Dez. 1866	122	1,74
öffentlicher Sod Utengasse, 15. Dez. 1866	100	1,42
öffentlicher Sod obere Rheingasse, 15. Dez. 1866	125	1,78
Auswärtige Quellwasser.		
Grellingerwasser, 7. Juli 1865	185	2,64
Spalenwerkwasser, 6. Dez. 1865	182,9	2,61
Margarethenwerkwasser, 28. Nov. 1865	177,9	2,54
Flusswasser.		
Rheinwasser, Grossbasler Ufer, obere Fähre, 6. Nov. 1866	114,4	1,63
Birswasser, bei St. Jakob geschöpft, 29. März 1867	158,3	2,26
Wiesewasser, bei der Wiesebrücke geschöpft, 29. März 1867	70	1

Unsere Hausfrauen, sowie die Färber und Waschanstalten brauchen somit am wenigsten Seife, wenn sie sich des Wiesewassers, mehr als anderthalb mal mehr wenn sie sich des Rheinwassers, und mehr als zweimal mehr wenn sie sich des Birswassers bedienen. Bei den Sodwassern Kleinbasels braucht es mindestens so viel Seife wie beim Wiesewasser, meist aber etwa so viel wie beim Rheinwasser. Die Lochbrunnwasser und Sodwasser Grossbasels verzehren 3 mal bis $4^1/_2$ mal soviel Seife wie das Wiesewasser und eine Reihe von Soden Kleinbasels, während die auswärtigen Quellwasser nur etwa $2^1/_2$ mal soviel zur Fällung ihres Kalkes nöthig haben. Am härtesten sind demnach die Lochbrunnwasser und Sodwasser Grossbasels, am weichsten die Sodwasser Kleinbasels, und die Flusswasser, namentlich das Wiesewasser, eine mittlere Härte besitzen die Quellwasser, welche von auswärts in die Stadt geleitet werden. Hiermit soll nicht gesagt sein, dass nicht hie und da Ausnahmen in der Härte der Sodwasser Grossbasels vorkommen, so dass dieselbe der Härte der auswärtigen Quellwasser gleichkommen, oder sogar geringer sein kann, doch drücken obige Angaben die mittleren Verhältnisse aus.

Ohne näher in die Betrachtung der einzelnen Mineralbestandtheile, worüber ich seiner Zeit einlässlichere Mittheilungen zu machen im Falle sein werde, einzutreten, wünsche ich nun Ihre Aufmerksamkeit auf die Gesammtmenge fester Stoffe hinzulenken. Bei den vielen hierüber gemachten Bestimmungen, welche auf den Tabellen in Colonne I stehen, haben sich folgende Resultate ergeben:

A. Grundwasser Grossbasels. (Tabelle I.)

I. Lochbrunnen.

In 18 Fällen schwankte der Gehalt eines Liters Wassers von 0,652 bis 1,542 Gramme. Selbst bei ein und der-

selben Quelle war er zu verschiedenen Zeiten verschieden gross, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

1. Der Gehalt des Gerberbrunnwassers schwankte zu 5 verschiedenen Zeiten von 0,750 bis 1,292 Gramme im Liter; während 1 Liter dieses Wassers anno 1861 am 8. Juni nur 0,750 Gr. feste Stoffe enthielt, so war der Gehalt am 20. Nov. 1865 1,292 Gr.; im Jahre 1866 stieg derselbe vom Januar bis zum Juni von 1,250 bis 1,286 und sank vom Juni bis zum November von 1,286 bis 1,254 wiederum herab.
2. Der Gehalt des Wassers des Lochbrunnens beim Stadthause schwankte vom November 1865 bis 1866 innerhalb den Grenzen 0,725 bis 0,939; er stieg vom November 1865 bis Juni 1866 von 0,725 bis 0,94 und sank dann wieder bis zum November 1866 auf 0,83 herab; auch innerhalb der genannten Zeiten hat möglicherweise Zunahme und Abnahme abwechselnd stattgefunden.

Ebensolche Schwankungen zeigten sich, wie die Tabelle I näher lehrt, beim Wasser des Wolfbrunnens, beim Lochbrunnen in der Sattelgasse, auf dem Marktplatze und am Rheinquai in der St. Alban.

Von besonderem Interesse sind die Bestimmungen, welche mit den zu derselben Zeit am selben Tage geschöpften Wassern ausgeführt wurden. Dabei haben sich grosse Unterschiede in der Menge gelöster Stoffe bei den verschiedenen Lochquellen ergeben. Es enthielt zum Beispiele in einem Liter in Grammen:

das Wasser:	am 20. Nov. 1865	am 5. Juni 1866	am 6. Nov. 1866
des Gerberbrunnens (Tab. I 1)	1,292 Gr.	1,286 Gr.	1,254 Gr.
des Lochbrunnens beim Stadthause (2)	0,725 „	0,939 „	0,828 „

das Wasser:	am 20. Nov. 1865	am 5. Juni 1866	am 6. Nov. 1866
des Lochbrunnens in der Sattelgasse (4)	1,137 Gr.	1,542 Gr.	— Gr.
des Lochbrunnens Petersberg (3)	— „	0,842 „	— „
des Kornmarktbrunnens	1,128 „	— „	— „
des Lochbrunnens am am St. Alban Rheinquai (6)	0,864 „	0,890 „	0,652 „

Der Gehalt schwankte sonach an ein und demselben Tage an den verschiedenen Stellen der grossen Stadt am 20. Nov. 1865 von 0,72 bis 1,29, am 5. Juni 1866 von 0,84 bis 1,54, am 6. Nov. 1866 von 0,65 bis 1,25. Vom 5. Juni bis 6. Nov. 1866 nahm der Gehalt beim Gerberbrunnen um $2^4/_{10}$ %, beim Stadthausbrunnen um $11^7/_{10}$ %, bei der St. Albanlochquelle um $26^7/_{10}$ % ab.

Beim Wasser des St. Albanwerks zeigte sich ein Unterschied, ob dasselbe an der Quelle am Rheinquai oder nach dem Hinaufpumpen in das Reservoir geschöpft wurde. Während am 20. Nov. 1865 das Wasser an der Quelle im Liter 0,864 Gr. feste Stoffe enthielt, war der Gehalt des an ebendemselben Tage zur gleichen Zeit, aber aus dem Reservoir geschöpften, Wassers 0,89. Der Ueberschuss musste in der Leitung oder erst im Reservoir hineingekommen sein; nähere Mittheilungen über die Ursache behalte ich mir vor. Es ist ohnehin interessant die Beschaffenheit der verschiedenen Wasser an ihren Quellen mit der nach ihrem Laufe durch Leitungen zu vergleichen.

II. Sode im Birsigthale. (Tabelle II.)

Der Gehalt eines Liters an festen Bestandtheilen schwankte hier in 37 Fällen von 0,307 bis 1,160 Gr. Wenn von den Sodwassern Nr. 22 a und b und Nr. 23 abgesehen wird, welche wohl eher als nicht durch den Rümelinbach,

der in der Nähe fliesst, beeinflusst werden, so geht die Minimalgrenze nur bis zu 0,434 Gr.

Auch hier zeigten sich Schwankungen bei einem und demselben Sode, je nach der Zeit wo das Wasser geschöpft wurde, zum Beispiele:

beim Sode Nr. 56 Freienstrasse von 1,061 bis 1,160 Gramme, wo vom 10. Nov. bis 28. Nov. 1865 der Gehalt von 1,105 bis 1,160 stieg; beim öffentlichen Sode an der Theaterstrasse Nr. 16 a—c von 0,688 bis 0,808 Gr., wo der Gehalt vom Nov. 1865 bis Nov. 1866 constant fiel; beim öffentlichen Sode an der Steinenthorstrasse Nr. 18 a bis c von 0,519 bis 0,781, dessen niederster Stand vom Dez. 1865 bis Dez. 1866 am 7. Dezember und dessen höchster im Juni 1866 war; beim Sode Nr. 19 Binningerstrasse Nr. 24 a bis c von 0,532 bis 0,768 Gr.; beim Sode Nr. 3 Binningerstrasse Nr. 27 a—b von 0,655 bis 0,961 Gr.

Folgende Beispiele zeigen den Gehalt verschiedener aber an demselben Tage geschöpften Sodwasser in 1 Liter in Grammen:

	am 20—28. Nov. 1865	Nov. bis Dez. 1866
Sod Freienstrasse Nr. 56 (Tabelle II 1)	1,160 Gr.	1,061 Gr.
öffentlicher Sod Theatergasse (16)	0,808 „	0,688 „
öffentlicher Sod Steinenthorstrasse (18)	0,781 „	0,519 „

Auch hier nahm der Gehalt bei allen drei Wassern vom Nov. 1865 bis 1866 ab, bei Nr. 1 um $8^1/_2$ %, bei Nr. 16 um $14^4/_5$ % und bei Nr. 18 um $33^1/_2$ %.

III. Sode auf den beiden Höhen des Birsigthales.

(Tabelle III.)

Der Gehalt eines Liters dieser Wasser an festen Stoffen schwankte in 52 Fällen von 0,436 bis 1,171 Gr.

Zu verschiedenen Zeiten zeigte sich auch verschiedener Gehalt.

Stellen wir die Lochquellen, die Sode im Birsigthale mit Ausschluss der drei vom Rümelinbach beeinflussten und diejenigen auf den beiden Höhen nebeneinander, so ergibt sich folgendes Bild:

Unter 100 Fällen enthielten in 1 Liter feste Stoffe gelöst:

	die Lochquellen	die Sodwasser im Birsigthale	die Sodwasser der Höhen.
1 und mehr Gr.	44,4 Male	29,4 Male	5,8 Male
$^8/_{10}$ bis 1 „	38,9 „	14,7 „	21,1 „
$^6/_{10}$ „ $^8/_{10}$ „	16,7 „	35,3 „	38,4 „
$^4/_{10}$ „ $^6/_{10}$ „	— „	20,6 „	34,6 „

Bei den Lochquellen war der niederste Gehalt $^6/_{10}$ Gr., bei den Soden im Birsigthale und auf den Höhen $^4/_{10}$; die Fälle, wo der Gehalt nur $^4/_{10}$ bis $^6/_{10}$ Gr. betrug, kamen bei den Soden auf den Höhen weit häufiger als bei denen im Birsigthale vor, während diese im Vergleiche zu den Soden auf den Höhen in sehr vielen Fällen 1 und mehr Gramme fester Stoffe im Liter enthielten, obgleich viel weniger oft als die Lochquellen. In demselben Maasse Lochbrunnwasser sind durchschnittlich mehr feste Stoffe als im Sodwasser des Birsigthales und in diesem mehr als im Sodwasser der Höhen enthalten; und zwar enthalten 100 Liter der verschiedenen Grundwasser Grossbasels durchschnittlich:

Lochquellwasser	100,4	Gr. feste Stoffe,
Sodwasser im Birsigthale	84	„ „ „ ,
Sodwasser der Höhen	68,3	„ „ „ .

Die Farbe, welche ich am Rückstande von 6 Litern Wassers in einer Porzellanschaale beobachtete, war bei den Lochquellwassern mit wenig Ausnahmen fast ganz weiss, nur an einzelnen Stellen gelblich; bei den Soden im Bir-

sigthale waren die Rückstände oft ganz weiss, oft g
bis gelb, zur Seltenheit, wie z. B. bei Nr. 27 a, brä

B. Grundwasser Kleinbasels. (Tabelle IV.)

Hier zeigte sich in 41 Fällen ein Gehalt an
Stoffen von 0,121 bis 1,333 Grammen im Liter, und

in 4,9 %	der Fälle	1	und mehr		Gr.	
in 4,9 %	„	„	8/10	bis 1	„	
in 7,3 %	„	„	6/10	„ 8/10	„	
in 19,5 %	„	„	4/10	„ 6/10	„	
in 9,7 %	„	„	3/10	„ 4/10	„	
in 26,8 %	„	„	2/10	„ 3/10	„	
in 26,8 %	„	„	1/10	„ 2/10	„	

Etwas mehr als die Hälfte der Sode Kleinbasel
also einen Gehalt an festen Stoffen von $^1/_{10}$ bis $^3/_{10}$ G
im Liter, etwa der $^1/_5$ Theil einen solchen von $^4/_{10}$
Gr., in nur wenigen Fällen mehr als $^6/_{10}$ bis 1 G
durchschnittliche Gehalt von 100 Litern stellt sic
nur auf 39,5 Gramme feste Stoffe. Die grosse Ve
denheit im Gehalte rührt namentlich her von den sch
angedeuteten verschiedenartigen Beeinflussungen du
Rhein, die Wiese, die kalkhaltigen Quellen von den
und den Gewerbeteich; je nachdem der eine oder
dere Zufluss vorwiegt, wird der Gehalt ein geringer
grösserer sein. Natürlich spielen auch hier die ve
denen Infectionsheerde eine Rolle. Wenn auch e
Sode im Kleinbasel vorkommen, die bezüglich der
gelöster fester Stoffe mit dem Grundwasser Grossbas
curriren können, so enthält doch im Allgemeinen das
basler Grundwasser weniger feste Stoffe wie das im
basel gelöst. Dass auch hier im Gehalte ein und de
Sodwassers je nach der Zeit des Schöpfens Schwar
vorkommen, zeigt sich aus folgendem Beispiele: da
ser des Sodes im Waisenhause enthielt in einem L

30. Oct. 1865: 0,724 Gr., 28. Nov. 1865
22. Juni 1866: 0,760 Gr.

Die am Rückstande von 6 Litern beoba
war oft weiss, oft, je nach der Natur der
den organischen Stoffe, gelblich bis braun.
heit von Eisenoxyd kann wohl aus der Färl
standes auf die Anwesenheit organischer St
sen werden, doch kann ein Wasser solche
ten und dennoch einen weissen Rückstand h
hängt das eben von der Natur der organisc
Eisenoxyd kann leicht durch die bekannten
dem salzsauren Auszuge des Rückstandes
werden.

C. Von auswärts in die Stadt geleitetes

(Tabelle V.)

Der Gehalt eines Liters an festen Besta

1. bei den Quellen von Angenstein: 0,23
2. bei den Quellen von Grellingen: 0,25(
(wobei indessen die neu angekauften Quelle
griffen sind.),

3. bei den Quellen von Bottmingen (
Käppeligrabenbrunnstube) 0,368 bis 0,382 Gr.,

4. bei den Quellen von St. Margareth
0,392 Gr.; bei dem nach Leitung in die Stad
Wasser sämmtlicher vereinigten Quellen: 0,35(

5. beim Steinenwerk: 0,388 Gr.,

6. bei den Quellen des Spalenwerkes 0,31
bei dem nach Leitung in die Stadt untersu
der sämmtlichen vereinigten Quellen: 0,351 bis

7. bei den Quellen von Riehen: 0,399
nach dem Einleiten sämmtlicher Quellen in
dem öffentlichen Brunnen an der Riehenstras

Der geringste Gehalt kam somit beim G

Angensteinerwasser vor, obgleich über den Kalkgehalt des letzteren sehr vieles gefabelt worden war. Freilich hatte es in der Nähe seines Ausflusses in die Birs ziemlich viel Tuff angesetzt, oben aber, wo die Quellen zum Vorschein kommen, und wo sie auch gefasst worden sind, zeigte sich keine Tuffablagerung. Die Bottminger-, St. Margarethen- und Spalenwerkquellen stimmten im Gehalte ziemlich untereinander überein; das Riehenwasser enthielt am meisten feste Stoffe von allen aus den nahen Hügeln in die Stadt geleiteten Quellwassern.

Jedenfalls übertreffen alle diese Quellwasser im niederen Gehalte an Mineralstoffen das im Grossbasel zu Tage tretende Grundwasser bis auf einzelne Ausnahmen. Umgekehrt enthalten die meisten Sodwasser der kleinen Stadt weniger feste Stoffe als diese Quellwasser mit Ausnahme einiger Grellinger- und der Angensteinerquellen, die sich durch einen niedern Gehalt an festen Stoffen besonders auszeichnen.

Der durchschnittliche Gehalt an festen Stoffen in 100 Litern Wasser stellt sich:

beim Wasser	der bis jetzt untersuchten Quellen von Grellingen und Angenstein	auf 27,3 Gr.*)
dito	von Bottmingen	„ $37^1/_2$ „
dito	von St. Margarethen	„ 36,6 „
dito	des Steinenwerks	„ $38^4/_5$ „
dito	des Spalenwerks	„ 34,9 „
dito	des Riehenwerks	„ 41,7 „

Die Quellwasser sind also nach dem absteigenden Ge-

*) Welche Zahl nicht als der durchschnittliche Gehalt von 100 Litern der nach Basel geleiteten Gesammtmasse des Angensteiner- und Grellingerwassers zu betrachten ist. Ich behalte mir vor hierüber periodische Untersuchungen anzustellen, über deren Resultate ich auch später berichten werde.

halte an festen Stoffen so zu ordnen: Rie
Bottmingen-, St. Margarethen-, Spalen- u
Grellingerwerk. Die Rückstände aller dies
ren weiss mit Ausnahme der einiger noch ni
wesenen Quellen. Es möchte an diesem Orte
ner Zeit vielfach ausgesprochene Ansicht Er
als ob die Quellen des Pelzmühlethales da
wie der weiter oben versiegende und da
Vorscheine kommende Seewenerbach wäre
der Bach bei niederem Wasserstande nicht d
im letzten Jahrhundert angelegten Tunnel ab
liert sich oberhalb desselben an einigen Ste
bettes, wesshalb die Idee sehr nahe lag, da
nerbach mit den im Bachbette und nahe d
Pelzmühlequellen im Zusammenhange stehe.
die beiden geologischen Experten, der ve
A. Gressly und Herr Prof. Albr. Müller,
letzterer für die Wahrscheinlichkeit des Z
zwischen Seewenerbach und Pelzmühlequel
chen hatten, wurde von der hohen Stadtbel
chemische Expertise angeordnet. Am 8. Oct
den 21 Centner Kochsalz oberhalb der Hau
Wasser des kleinen Baches, der an dieser S
artig sein Wasser verliert, geschüttet, und
suchte ich an der Quelle während 5 Stunde
räumen von 5 bis 10 Minuten das Wasser
quelle, in welchem ich aber nur die höchst ge
tion, die sonst schon diesem Wasser eigen i
Analyse des Wassers des Seewenerbaches, we
selben Zeit wie das Wasser der Quelle gesch
in 1 Liter einen Gehalt an festen Bestandt
Grammen, während die Pelzmühlequellen ei
0,256 bis 0,296 Grammen zeigten. Ohne
Frage als erlediget zu betrachten, geht doc

zen chemische Beschaffenheit dieser Quellwasser hervor, dass, wenn auch wirklich Sewenerbachwasser in die Quellen flösse, doch eine so vollständige Filtration durch die Erde stattfindet, dass es als reines gutes Trinkwasser zu betrachten ist.

D. Grundwasser in der Umgebung Basels.
(Tabelle VI.)

Der Gehalt an festen Stoffen in einem Liter der Sodwasser Kleinhüningens stimmte mit dem Gehalte der grösseren Zahl der Sodwasser der kleinen Stadt überein. In Birsfelden schwankte er von 0,304 bis 0,820, wenn nämlich von Nr. 2, wo unstreitig starke Infection des Bodens und dadurch des Sodwassers durch eine nahe Abtrittgrube stattgefunden und von Nr. 9, wo die Jauche einen Weg in den Sod gefunden hatte, abgesehen wird. In 100 Litern sind durchschnittlich 40,8 Gramme feste Stoffe enthalten. Die Rückstände waren weiss, gelblich bis bräunlichgelb.

E. Fluss- und Bachwasser. (Tabelle VII.)

I. *Rheinwasser.* Abgesehen von Nr. 6, welches am Schindgraben an einer Stelle, wo unstreitig sehr starke Verdünnung durch Wiesewasser stattfindet, geschöpft wurde, war sein Gehalt 0,179 bis 0,242 Gr., je nach der Stelle und der Zeit, wo es geschöpft wurde.

II. Beim *Birswasser* war er, ebenfalls je nach der Zeit und der Stelle 0,205 bis 0,234 Gr. Zuweilen besitzt das Birswasser eine hochrothe Färbung, welche vom Erzwaschen in der Gegend von Delsperg und von suspendirtem Eisenoxyde herrührt. Durch Filtration lässt sich das Was- vollständig klären; im Filtrate ist dann keine Spur von n nachweisbar.

III. Beim *Birsigwasser* 0,273 bis 0,298 Gr.

IV: Beim *Rümelinbachwasser* 0,319 Gr. (nur einmal untersucht).

V. Beim *Gewerbeteich* im Kleinbasel (Kanal der Wiese 0,136 Gr. (nur einmal untersucht).

VI. Beim *Wiesewasser* 0,052 bis 0,072 Gr.

Am wenigsten feste Stoffe enthält das Wiesewasser, am meisten das Rümelinbachwasser; zwischen beiden stehen geordnet nach ihrem zunehmenden mittleren Gehalte an festen Bestandtheilen: Wasser des Kleinbasler Gewerbeteiches, des Rheines, der Birs und des Birsigs. Der durchschnittliche Gehalt an festen Stoffen in 100 Litern ist:

beim Wiesewasser	$6\frac{2}{5}$	Gr.,
„ Kleinbasler Gewerbeteich	$13\frac{3}{5}$	„
„ Rheinwasser	$19\frac{1}{2}$	„
„ Birswasser	22	„
„ Birsigwasser	28,7	„
„ Rümelinbach	31,9	„

Das Wiesewasser ist mehr als dreimal ärmer an festen Bestandtheilen wie das Rhein- und Birswasser; diese stehen im Gehalte nicht weit aus einander; der Kleinbasler Gewerbeteich führt ein Wasser mit mehr als zweimal so viel festen Stoffen wie das Wiesewasser, obschon er ein Kanal der Wiese ist. Die Rückstände waren weiss bis bräunlichgelb.

IX. Bestimmung der Menge der beim Glühen des Rückstandes eines Liters Wasser sich verflüchtigenden Stoffe.

Der im vorigen Kapitel besprochene Rückstand eines Liters Wasser wurde schwach geglüht und dann wieder gewogen. Während des Glühens wurde auf jede Veränderung genau Obacht gegeben. Durch Subtraction der Menge des Glührückstandes eines Liters Wasser (siehe

Colonne II der Tabellen I bis VII) von dem bei 100° Celsius getrockneten Rückstande (siehe Colonne I) ergab sich der Glühverlust des Rückstandes eines Liters Wasser (siehe Colonne III.) Unter diesem versteht man hie und da die Menge der in einem Liter Wasser enthaltenen organischen Verunreinigungen. Der beim Glühen entstehende Gewichtverlust entspricht aber nicht nur den in der Glühhitze verbrannten organischen Stoffen; denn es gehen auch eine Reihe anderer Prozesse vor sich. Jedes Wasser enthält mehr oder weniger salpetersaure Salze, welche in der Glühhitze zerlegt werden, und namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, deren Kohlenstoff und Wasserstoff durch den Sauerstoff der Salpetersäure und salpetrigen Säure oxydirt werden. Die gebildete Kohlensäure verbindet sich mit den Basen zu Carbonaten, und indem sich die Nitrate und Nitrite in Carbonate verwandeln, tritt eine merkliche Gewichtsverminderung ein, indem die Aequivalentgewichte der beiden Stickstoffsäuren 54 und 38, das der Kohlensäure nur 22 ist. Etwa vorhandenes Chlormagnesium verwandelt sich ganz oder zum Theil in Magnesia oder Magnesiacarbonat, so dass auch dadurch eine Gewichtsabnahme stattfindet; dito beim Chlorcalcium. Geht die Temperatur nicht höher als bis zur Rothgluth, so wird sich der kohlensaure Kalk nur spurenweise in Aetzkalk verwandeln; es hält aber schwer die mässige Temperatur innezuhalten, namentlich wenn schwer verbrennliche organische Stoffe mit viel Kohlenstoff vorhanden sind. In diesem Falle befeuchte ich nach dem Erkalten den nur noch mineralischen Inhalt der Schaale mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, verdampfe bei gelinder Wärme zur Trockne, trockne den Rückstand bei 180° Celsius und wäge; während des Eindampfens hat sich der etwa entstandene Aetzkalk durch die Kohlensäure des Ammoncarbonates wieder in Carbonat verwandelt, während Ammoniak entweicht;

zugleich nehmen die aus Chlorcalcium und
entstandenen Basen Kalk und Magnesia K
Wenn aber ein Wasser Sulfate enthält, so
Theil derselben bei Anwesenheit organisch
diese in der Glühhitze zu Schwefelmetaller
den. Mehr oder weniger Gyps verwandelt
felcalcium, wovon allerdings bei anhaltende
Luft ein Theil wieder zu Gyps oxydirt wi
Genauigkeit macht diese Methode jedenfa
spruch, immerhin hat sie bei Anwendung n
rer Temperatur und des Ammoncarbonats ei
Werth, namentlich bei Vergleichung versch
ein und derselben Gegend, die alle auf ei
Weise behandelt werden.

Der Glühverlust des Rückstandes eines I
brunnwasser betrug in 17 Fällen 0,034 bis
und zwar entspricht ein grösserer Glühverl
auch einem grösseren Gehalte an festen Stoffe
zeigte sich theils gar keine Farbenerscheinung,
oder stärkere vorübergehende Bräunung bis S
und da auch schwer verbrennliche kohlenäh
chen, welche sich nur sehr schwer verbrenr
Glühverlust des Rückstandes eines Liters
im Birsigthale betrug in 30 Fällen 0,042
dabei wurden dieselben Beobachtungen w
quellwasser gemacht. Der Glühverlust b
auf den beiden Höhen des Birsigthales betr
0,064 bis 0,592 Gr. Auch bei diesen zeigte
schieden starke Färbung beim Glühen, manc
manchmal aber sogar schwer verbrennlich
Reste organischer Substanzen. Bei den
Kleinbasel betrug der Glühverlust in 40 F
0,542 Gr.; bei den auswärtigen Quellwasser

a) an den Quellen selbst gefasst, in 10 Fällen: 0,
bis 0,14 Gr.,

b) am Ausfluss der Leitung in der Stadt geschöpft,
10 Fällen: 0,03 bis 0,13 Gr.; so dass also von ei
Verunreinigung in der Leitung nicht die Rede sein ka
Beim Glühen des Rückstandes der an den Quellen geschö
ten Wasser zeigte sich keine Färbung bis höchstens schwa
Bräunung; bei dem in die Stadt geleiteten Wasser d
selben Quellen ebenfalls nur schwache Bräunung.

Bei den Soden Kleinhüningens, Birsfeldens und
Schweizerhalle war der Glühverlust in 13 Fällen: 0,
bis 0,143 Gr., es zeigte sich schwache Bräunung
Schwärzung und Ausscheidung kohlenartiger Reste.
meisten Glühverlust zeigte sich demnach beim Grundw
ser Grossbasels, vor allem beim Lochbrunnenwasser, w
niger beim Grundwasser Kleinbasels, am wenigsten bei d
auswärtigen Quellwassern. Der durchschnittliche Glühve
lust für je 100 Liter der verschiedenen Wasser stellte si
wie folgt heraus:

Lochbrunnwasser	23,6 Gr.
Sodwasser im Birsigthale	18,7 „
Sodwasser der Höhen	18,5 „
Sodwasser Kleinbasels	11,5 „
auswärtige Quellwasser	5,7 „

Beim Rheinwasser betrug der Glühverlust 0,047
0,073 Gr., es zeigte sich meist starke Schwärzung; be
Birswasser zeigte sich ebenfalls sehr starke Schwärzu
dito beim Wiesewasser, sowie beim Kleinbasler Gewer
teich und beim Rümelinbachwasser. Beim Birsigwas
zeigte sich dunkelbraune bis schwarze Färbung, der Glü
verlust schwankte von 0,037 bis 0,11 Gr. Es stellt si
die Menge des Glühverlustes für die verschiedenen Bac
nd Flusswasser und für je 100 Liter derselben so:

Rümelinbachwasser	13
Kleinbasler Gewerbeteich	9,
Birsigwasser	6,
Rheinwasser	6,
Birswasser	4,
Wiesewasser	2,

Beim Glühen der Rückstände der sta
Tabelle IX verzeichneten Sodwasser zeigt
fallende Erscheinungen und sehr starker (
denn auch diese Sodwasser aussergewöhnli
stände hinterliessen, deren Färbung schon
die starke Verunreinigung ist. Der Rück
z. B. schwärzte sich beim Glühen stark,
entwickelte Dämpfe und die organischen Su
ten mit russender Flamme; nach dem Glühe
stand rostfarben.

Im Allgemeinen dürfte wohl der Satz
den, dass in allen Fällen, wo der Rücksta
Wasser beim Glühen mehr als 0,15 Gr.
wichte verliert, Verunreinigung angenomme
0,14 Gr. ist das Maximum von Glühverlu
bis dahin bei den auswärtigen Quellwas
habe).

X. Bestimmung der Gesammt-Menge d Stoffe, der salpetrigen Säure und Sa

Wenn ich in folgendem eine Methode be
ich bei der Untersuchung der hiesigen Wa
habe, so geschieht es namentlich desshalb,
theilung noch unvollkommener Methoden d
rer angespornt wird etwas besseres zu Sta
auch haben sich bei deren Anwendung ein
teressante Resultate herausgestellt.

A. Es wurden 6 Liter Wasser auf sc

zuerst concentrirt; dann wurde der Rest von etwa $^{3}/_{4}$ Liter auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Die Farbe des Rückstandes wurde genau beobachtet und darüber schon unter VIII berichtet. Beim Stehen des Rückstandes zeigte sich bei manchen Wassern ein baldiges Feuchtwerden und dann Zerfliessen in Folge Gegenwart gewisser Salze, wie Kalknitrat und Chlorcalcium, namentlich beim Grundwasser Grossbasels. Dass bei allen Bestimmungen das Eindampfen in einem von Staube geschützten Raume geschah, versteht sich von selbst.

B. Der Rückstand von 6 Litern wurde zuerst mit chemisch reinem absolutem Alcohol in der Wärme des Wasserbades so lange extrahiert als noch etwas gelöst wurde, was gewöhnlich in 2 bis 3 Malen geschehen war. Der alcoholische Auszug wurde filtrirt und der Rückstand mit Alcohol vollständig ausgewaschen. Der alcoholische Auszug war in den meisten Fällen, wo das Wasser eine ungewöhnliche Menge organischer Substanzen enthielt, gelblich und hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen gelblichen bis braunen Rückstand. Doch hängt die Intensität der Färbung dieses Rückstandes durchaus nicht allein von der Quantität der organischen Stoffe ab, sondern namentlich von deren Qualität. Immerhin dürfte ein weisser Rückstand des alcoholischen Auszugs als ein Zeichen von Reinheit des Wassers anzusehen sein, während Färbung desselben auf Verunreinigungen deutet.

Der Rückstand des alcoholischen Auszuges wurde so oft bei 100° C. getrocknet und gewogen bis die Gewichte übereinstimmten, was gewöhnlich schon beim zweiten Male der Fall war. Es betrug derselbe, welchen ich der Kürze halber *alcoholischen Rückstand* nennen will, nach Berechnung auf 1 Liter Wasser, das heisst Division der in Tabellen I bis VII in Colonne IV und in der Tabelle IX in Colonne XI stehenden Zahlen mit 6:

beim Lochbrunnwasser in 11 Fällen: 0,13
beim Sodwasser des Birsigthales in 23 F
0,417 Gr.,
beim Sodwasser auf den Höhen in 40 F
0,454 Gr.,
beim Sodwasser Kleinbasels in 35 Fällen: 0,(
beim Quellwasser von auswärts in 12 Fä
0,051 Gr.,
beim Sodwasser umliegender Ortschaften
0,013 bis 0,466 Gr.,
bei den stark infizirten Sodwassern Nr. C
bis 0,592 Gr.,
beim Bach- und Flusswasser in 7 Fällen: 0,(

100 Liter der verschiedenen Wasser e schnittlich folgende Mengen von in Alcohol standtheilen

Bach- und Flusswasser
Quellwasser
Sode Kleinbasels
Sode der Höhen Grossbasels 1
Sode im Birsigthale 2
Lochquellen

Diese Zahlen sprechen für sich selbst.

Die Analyse des alcoholischen Rücks gende Mineralstoffe darin nachgewiesen: C säure (salpetrige Säure), Kalk, Magnesia, K In Betreff der Quantitätsverhältnisse dieser beispielsweise folgende Resultate:

der Chlorgehalt eines Liters Wasser

der Lochquellen:	0,039	Gr.,	Mittel
der Sode im Birsigthale:	0,052	„	„
der Sode der Höhen:	0,025	„	„
der Quellwasser:	0,004	„	„
der Kleinbaslersode	0,021	„	„

Dass das von städtischen Infectionshee

Angensteinerwasser vor, obgleich über den Kalkgehalt des letzteren sehr vieles gefabelt worden war. Freilich hatte es in der Nähe seines Ausflusses in die Birs ziemlich viel Tuff angesetzt, oben aber, wo die Quellen zum Vorschein kommen, und wo sie auch gefasst worden sind, zeigte sich keine Tuffablagerung. Die Bottminger-, St. Margarethen- und Spalenwerkquellen stimmten im Gehalte ziemlich untereinander überein; das Riehenwasser enthielt am meisten feste Stoffe von allen aus den nahen Hügeln in die Stadt geleiteten Quellwassern.

Jedenfalls übertreffen alle diese Quellwasser im niederen Gehalte an Mineralstoffen das im Grossbasel zu Tage tretende Grundwasser bis auf einzelne Ausnahmen. Umgekehrt enthalten die meisten Sodwasser der kleinen Stadt weniger feste Stoffe als diese Quellwasser mit Ausnahme einiger Grellinger- und der Angensteinerquellen, die sich durch einen niedern Gehalt an festen Stoffen besonders auszeichnen.

Der durchschnittliche Gehalt an festen Stoffen in 100 Litern Wasser stellt sich:

beim Wasser der bis jetzt untersuchten	Quellen von Grellingen und Angenstein	auf 27,3 Gr.*)
dito	von Bottmingen	„ 37½ „
dito	von St. Margarethen	„ 36,6 „
dito	des Steinenwerks	„ 38⅘ „
dito	des Spalenwerks	„ 34,9 „
dito	des Riehenwerks	„ 41,7 „

Die Quellwasser sind also nach dem absteigenden Ge-

*) Welche Zahl nicht als der durchschnittliche Gehalt von 100 Litern der nach Basel geleiteten Gesammtmasse des Angensteiner- und Grellingerwassers zu betrachten ist. Ich behalte mir vor hierüber periodische Untersuchungen anzustellen, über deren Resultate ich auch später berichten werde.

halte an festen Stoffen so zu ordnen: Rie
Bottmingen-, St. Margarethen-, Spalen- ur
Grellingerwerk. Die Rückstände aller diese
ren weiss mit Ausnahme der einiger noch ni
wesenen Quellen. Es möchte an diesem Orte
ner Zeit vielfach ausgesprochene Ansicht Er
als ob die Quellen des Pelzmühlethales da
wie der weiter oben versiegende und da
Vorscheine kommende Seewenerbach wäre
der Bach bei niederem Wasserstande nicht d
im letzten Jahrhundert angelegten Tunnel al
liert sich oberhalb desselben an einigen St
bettes, wesshalb die Idee sehr nahe lag, da
nerbach mit den im Bachbette und nahe d
Pelzmühlequellen im Zusammenhange stehe.
die beiden geologischen Experten, der ve
A. Gressly und Herr Prof. Albr. Müller,
letzterer für die Wahrscheinlichkeit des Z
zwischen Seewenerbach und Pelzmühlequel
chen hatten, wurde von der hohen Stadtbel
chemische Expertise angeordnet. Am 8. Oct
den 21 Centner Kochsalz oberhalb der Hau
Wasser des kleinen Baches, der an dieser S
artig sein Wasser verliert, geschüttet, und
suchte ich an der Quelle während 5 Stunde
räumen von 5 bis 10 Minuten das Wasser
quelle, in welchem ich aber nur die höchst ge
tion, die sonst schon diesem Wasser eigen i
Analyse des Wassers des Seewenerbaches, we
selben Zeit wie das Wasser der Quelle gesch
in 1 Liter einen Gehalt an festen Bestandt
Grammen, während die Pelzmühlequellen ei
0,256 bis 0,296 Grammen zeigten. Ohne
Frage als erlediget zu betrachten, geht doc

genug anempfehlen. Im Laboratorium des Herrn Professor Heinrich Rose's selig wurde der Kalk stets in dieser Form bestimmt und seitdem ich dort diese Methode kennen gelernt und bei eigenen Arbeiten zu prüfen Gelegenheit gehabt habe, habe ich den Kalk nie anders bestimmt und stets vollständig genaue übereinstimmende Resultate erhalten. — Die Magnesia wurde im Filtrate nach Verjagung der Ammoniaksalze von den Alkalien mit Hülfe von Quecksilberoxyd getrennt; die Alkalien wurden zusammen als Chloralkalien gewogen, das Kali als Kaliumplatinchlorid gewogen und das Natron indirect bestimmt. Die Magnesia wurde nach ihrer Abtrennung in verdünnter Salzsäure gelöst, als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. — Mit Schwefelammonium entstund niemals eine Fällung. — Wenn in der folgenden Tabelle die Menge der Salpetersäure nicht angegeben ist, so rührt es daher, weil mir bis dahin die Zeit mangelte die zur Bestimmung derselben vorgeschlagenen und hier anwendbaren Methoden zu prüfen, was aber geschehen soll; die zu erhaltenden Resultate werde ich seiner Zeit mittheilen.

Der Gehalt des alcoholischen Auszuges des Rückstandes eines Liters an Mineralbestandtheilen war in Grammen ausgedrückt:

Nr.	Bezeichnung des Wassers.	Data des Schœpfens.		Schwefelsæure	Chlor.	Kalk.	Magnesia.	Kali.	Natron.	Bei 100° Celsin getrockneter Rückstand des alcoholische Auszuges.
1	Lochbrunnen beim Stadthause			keine	0,0328	0,0272	0,0234	0,0032	0,0206	0,2358
2	Lochbrunnen am Gerberberg			keine	0,0479	0,0409	0,0335	0,0115	0,0274	0,3799
3	Sod in der Weissegasse Nr. 12			keine	0,0632	0,0235	0,0379	0,0175	0,0464	0,4069
4	Sod Binningerstrasse 2 (durch alte Gasfabrike infizirt)	1866	Mai 4.	keine	0,0193	0,0016	0,0045			
5	Sod an der Grenzacherstrasse (Frau Wwe. Eglin-Wegner)	1865	Dezemb. 19.	keine			0,0014	0,0135	0,0386	
6	Birsfelden Nr. 1, Sod des Wirthshauses zum Ochsen, normales reines Wasser	1866	Januar 5.	keine	0,0141	0,0046	0,0062	0,0046	0,0070	0,0240
7	Birsfelden Nr. 3, Sod hinter dem Wirthshause zum Stab, normales reines Wasser	1866	Januar 5.	keine	0,0137	0,0074	0,0044	0,0086	0,0103	0,0856
8	Birsfelden Nr. 4 A, Oeconomiegebäude von Hrn. Schneider an der Rheinfähre, normales reines Wasser	1866	Januar 5.	keine	0,0066	0,0033	0,0014			0,0539

C. Der alcoholische Rückstand wurde zuerst schwächer, dann stärker bis zum Glühen erhitzt, wobei folgende Erscheinungen beobachtet wurden, welche in den Colonnen VIII und IX der Tabellen I bis VII und in Colonne XV und XVI der Tabelle IX näher beschrieben sind:

1) Starke Entwicklung von gelben Dämpfen (Untersalpetersäure) ohne Bräunung; oder

2) Schwächere oder stärkere Entwicklung von gelben Dämpfen bei gleichzeitiger Bräunung bis Schwärzung; oder

3) Bräunung bis Schwärzung des Rückstandes ohne Entwicklung gelber Dämpfe; oder

4) Einzelne schwerverbrennliche kohlenartige Partikelchen nebst Bräunung bis Schwärzung;

5) Neben obigen Erscheinungen weisse brennbare Dämpfe.

Es zeigten die verschiedenen Wasser folgende Reactionen, und unter 100 Fällen in folgender Anzahl:

	Lochbrunnen.	Sode im Birsigthale.	Sode der Höhen.	Kleinbasler-Sode.	Reines Quellwasser.
Starke Entwicklung gelber Dämpfe von Untersalpetersäure, etwas bis ziemlich viel Kohlentheilchen und starke Bräunung:	33. 3 Male	60 Male	54 Male	21. 4 Male	0 Male
Starke Entwicklung gelber Dämpfe, keine oder schwache Bräunung, wenig Kohle:	66. 7 „	25 „	33. 3 „	7. 1 „	8. 3 „
Schwache Entwicklung gelber Dämpfe, helle oder dunkle Bräunung bis Schwärzung, wenig bis sehr viel Kohle:	0 „	10 „	12. 5 „	25 „	0 „

In allen vier vorgekommenen Fällen gaben die stark infizirten Sodwasser der Tabelle IX die Reaction Nr. 4.

Die Lochbrunnwasser enthalten so viele Nitrate, dass beim Glühen des alcoholischen Rückstandes eine starke Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen stattfindet, welche noch grösser sein würde, wenn nicht eine grosse Menge organischer Stoffe vorhanden wäre, welche einen Theil der Salpetersäure vollständig reduciren. In einem Drittheile der Fälle zeigte sich starke Bräunung, welche von Zersetzung der organischen Substanzen herrührt, wobei sich immer kohlenstoffreichere Producte bilden, aus welchen sich sogar höchst kohlenreiche Theilchen oder einzelne Kohlentheilchen ausscheiden, die nur schwierig verbrennen und zu ihrer Oxydation ein längeres Glühen an der Luft bedürfen. In zwei Drittheilen der Fälle trat neben der Entwicklung von Untersalpetersäure nur eine schwache oder gar keine Bräunung auf, und es zeigten sich auch nur wenige kohlenartige Theilchen; in diesen Fällen war die Menge der Nitrate so gross, dass ihr Sauerstoff allein schon ausreichte die organischen Stoffe zu oxydiren. Natürlich kommt es auf die Qualität der organischen Stoffe an, ob sie leichter oder schwieriger verbrennen. Um die Entwickelung der gelben Untersalpetersäure, sowie die leiseste Bräunung wahrzunehmen, nehme ich alle diese Glühprozesse in Berliner Porzellanschälchen vor, worin also auch das Eindampfen stattfindet. Um die letzten Theilchen schwer verbrennlicher Kohle zu verbrennen, wende ich das in meinem Beitrage zur Prüfung der Kuhmilch (siehe diese Verhandlungen IV. Theil, III. Heft 1866) angegebene Mittel, nämlich ein Messerspitzchen voll chemisch reinen Ammoniaknitrates an, von welchem ich aber auch hier nur die durchaus nöthige Menge anwende.

Beim Grundwasser Grossbasels zeigte sich dieselbe starke Entwickelung gelber Untersalpetersäuredämpfe und

in mehr als der Hälfte der Fälle trotzdem starke Bräunung, sowie Kohle, so dass also hier in einer noch grösseren Anzahl von Fällen schwieriger verbrennbare organische Stoffe vorhanden sind. Während beim Grundwasser Grossbasels nur wenige Fälle vorkamen, wo nur eine schwache oder gar keine Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen stattfand, daneben aber Bräunung bis Schwärzung oder gar kohlenartige Reste sich zeigten, so bemerkte ich umgekehrt diese Erscheinung in sehr vielen Fällen beim Grundwasser Kleinbasels und namentlich beim auswärtigen Quellwasser. Beim stark infizirten Sodwasser beobachtete ich höchstens Spuren von Untersalpetersäure, aber starke Schwärzung. Dasselbe gilt vom Bach- und Flusswasser; bloss beim Wiesewasser zeigte sich nur eine geringe Bräunung.

Als ein Vorzug mag es gelten, wenn der Rückstand eine möglichst geringe Bräunung zeigt, obschon, wenn sechs Liter Wasser in Arbeit genommen werden, auch aus einer Schwärzung des Rückstandes nicht ohne weiteres auf eine ungewöhnlich grosse Menge organischer Stoffe geschlossen werden darf.

Die Menge des Glühverlustes betrug, wie in Colonne VI der Tabellen I bis VII und in Colonne XIII der Tabelle IX verzeichnet steht, bei 6 Litern:

0,471	bis	0,826	Gramme	beim	Wasser der Lochbrunnen,
0,020	„	1,156	„	„	Sodwasser des Birsigthales,
0,052	„	1,284	„	„	Sodwasser der Höhen,
0,004	„	0,687	„	„	Sodwasser Kleinbasels,
0,020	„	0,150	„	„	Quellwasser von auswärts,
0,022	„	0,202	„	„	Bach- und Flusswasser,
0,205	„	1,131	„	„	stark infizirten Sodwasser.

Der höchste Glühverlust kam sonach ausser bei den einzelnen vier stark infizirten Sodwassern beim Grundwasser Grossbasels, der geringste beim Quellwasser vor.

Es ergeben sich für 100 Liter der verschiedenen Wasser durchschnittlich folgende Glühverluste:

10. 8	Gramme	beim	Wasser	der Lochbrunnen,
8. 8	„	„	„	der Sode des Birsigthales,
8. 5	„	„	„	der Sode der Höhen,
3. 4	„	„	„	der Sode der Umgebung.
2. 6	„	„	Wasser der Sode Kleinbasels,	
1. 1	„	„	Bach- und Flusswasser,	
1. 1	„	„	auswärtigen Quellwasser.	

Die gelben Dämpfe rühren her von der Zersetzung der Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure, oder in Sauerstoff und Stickoxyd, das an der Luft sich in Untersalpetersäure verwandelt; letzteres gilt auch von der Zersetzung der salpetrigen Säure. Der Glühverlust rührt also in erster Linie her von der Zersetzung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, sowie von der Verbrennung der organischen Stoffe. Genau ist aber allerdings diese Bestimmung dieser Körper nicht, da auch hier die oben besprochene Veränderung des Chlorcalciums und Chlormagnesiums in Betracht kommt. Doch fehlen hier die Sulfate. Jedenfalls steht die Menge des Glühverlustes in einem Verhältnisse zur Verunreinigung des Wassers. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung der Erscheinungen beim Glühen.

D. Der nach Extraction mit absolutem Alcohol gebliebene Rückstand wurde mit kochendem Wasser so oft ausgezogen, als sich noch etwas darin löste. Der wässerige Auszug, welcher sowohl Mineralsalze als auch den Rest der organischen Stoffe enthielt, wurde filtrirt und das Filtrat eingedampft; der Rückstand wurde bei 100° C. getrocknet, gewogen, geglüht und wieder gewogen. Der Glühverlust entspricht annähernd einer in Alcohol unlöslichen Klasse von organischen Substanzen und findet sich in Colonne VII

der Tabellen I bis VII und in Colonne XIV der Tabelle IX. Durch besondere Versuche habe ich mich davon überzeugt, dass durch den kochenden Alcohol alle Nitrate, welche vorhanden sein können, gelöst werden, und dass in dem nach Behandlung mit Alcohol gebliebenen Rückstande keine Spur salpetersaurer oder salpetrigsaurer Salze nachweisbar ist.

Der wässerige Auszug war je nach der Reinheit des Wassers farblos, gelb bis braungelb; in allen Fällen, wo das Wasser einen unnormalen Gehalt an organischen Stoffen besass, war er gefärbt. Der Rückstand selbst war selten rein weiss, meist zeigte er stellenweise oder ganz gelbliche, ja sogar braungelbe bis braune Farbe, je nach der Reinheit des Wassers. Beim Glühen nahm ich nie gelbe Dämpfe wahr, wohl aber zeigten sich immer leise bräunliche Färbung bis starke Schwärzung, hie und da schwerverbrennliche kohlenreiche Theilchen, zu deren vollständiger Verbrennung Ammoniaknitrat angewandt wurde.

Wenn auch diese Bestimmung organischer Substanzen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann, so ergeben sich doch bei Vergleichung der Glühverluste interessante Unterschiede zwischen den verschiedenen Wassern. 100 Liter der verschiedenen Wasser gaben nämlich durchschnittlich folgende Glühverluste:

beim	Wasser der Lochbrunnen		1. 9	Gramme
„	„	der Sode im Birsigthale	2	„
„	„	der Sode der Höhen	2. 2	„
„	„	der Sode Kleinbasels	1. 8	„
„	auswärtigen Quellwasser		1	„
„	Bach- und Flusswasser		0. 9	„
„	Wasser der Sode der Umgebung		1. 2	„

Beim Grundwasser zeigte sich also zweimal so viel Glühverlust wie beim auswärtigen Quellwasser.

E. Der in kochendem Wasser unlösliche Rückstand wurde stets auf organische Stoffe geprüft, indem derselbe zuerst schwach, dann bis zum Glühen erwärmt wurde, wobei sich aber niemals die jenen entsprechende vorübergehende Bräunung zeigte.

F. Durch Addition der Zahlen der Colonne VI und VII der Tabellen I bis VII, respective der beiden Glühverluste des alcoholischen und wässerigen Auszuges des Rückstandes von 6 Litern Wasser und Division der Summe durch 6 erhielt ich die in Colonne X stehende Zahl, welche dem approximativen Grade von Verunreinigung eines Liters Wasser durch organische Stoffe nebst Salpetersäure und salpetriger Säure entspricht. Es zeigte sich auch hier ein bedeutender Unterschied zwischen dem Quellwasser und dem Grundwasser, namentlich dem Grossbasels, welches $4^{4}/_{5}$ Mal so viel organische Substanzen als das Quellwasser enthält. Das Grundwasser Kleinbasels enthielt im Durchschnitte $2^{1}/_{2}$ Mal weniger als dasjenige Grossbasels, das Bach- und Flusswasser noch weniger, obschon hier zwischen den einzelnen Bächen und Flüssen Unterschiede bestehen, sowie auch die Stelle, wo das Wasser geschöpft wird, in Betracht kommt. Im Durchschnitte beträgt die Gesammtmenge von organischen Substanzen, salpetriger Säure und Salpetersäure in 100 Litern:

Lochbrunnen	13	Gramme,
Sode des Birsigthales . . .	11. 1	„
Sode der Höhen des Birsigthales	10. 7	„
Sode Kleinbasels	4. 5	„
Quellwasser von auswärts .	2. 1	„
Bach- und Flusswasser . .	2	„

G. Vergleichen wir die Summe der Glühverluste des alcoholischen und wässerigen Auszuges des Rückstandes eines Liters Wasser mit dem Glühverluste des blossen

Rückstandes, so bemerken wir keine Uebereinstimmung. Letztere Zahl ist grösser als erstere, bis in wenigen Fällen, wo das umgekehrte der Fall ist oder wo beide Zahlen übereinstimmen. Die Differenz beider Zahlen ist oft sehr gross, wie die Colonne XI der Tabellen I bis VII und die Colonne XVIII der Tabelle IX beweist. Die Menge von Verunreinigung stellte sich nach der von mir angewandten Methode meist geringer als nach der gewöhnlichen Methode heraus, und möchte wohl der Wirklichkeit näher stehen.

XI. Bestimmung der Quellsäure und Quellsatzsäure, der harzartigen- und Extractivstoffe.

Ich führte noch die in Fresenius's quantitativ-chemischer Analyse, 4te Auflage, Seite 589 und 590 Nr 10 und 11 angegebene Methode mit den am 7. Juli 1865 geschöpften Kaltbrunn- und Pelzmühlequellwassern von Grellingen aus.

Zur Entdeckung und Bestimmung der sogenannten Quellsäure und Quellsatzsäure dampfte ich 6 Liter Wasser ein, und verfuhr alsdann genau nach der von Fresenius angegebenen Methode; ich erhielt aber weder einen Niederschlag von quellsatzsaurem noch von quellsaurem Kupferoxyde.

Zur Entdeckung und Bestimmung von anderweitigen nicht flüchtigen organischen Materien wurden ebenfalls 6 Liter Wasser angewandt. Diese wurden abgedampft, die trockne Salzmasse wurde alsdann zerrieben und mit 96prozentigem Alcohol wiederholt erwärmt; das alcoholische Filtrat wurde abgedampft; es hinterliess einen bräunlichgelben harzähnlichen Rückstand, dessen Lösung in Alcohol durch Wasser weiss getrübt wurde. Der bei 100° Celsius getrocknete Rückstand wog 0,148 Gramme, macht pro Liter Wasser 0,0246 Gramme. Der nach Behandlung mit Alcohol

E. Der in kochendem Wasser unlösliche
wurde stets auf organische Stoffe geprüft, ind
zuerst schwach, dann bis zum Glühen erwärm
bei sich aber niemals die jenen entsprec
gehende Bräunung zeigte.

F. Durch Addition der Zahlen der C
der Tabellen I bis VII, respective der
des alcoholischen und wässerigen Au
des von 6 Litern Wasser und Divi
6 erhielt ich die in Colonne X steh
approximativen Grade von Verunre
ser durch organische Stoffe neb
triger Säure entspricht. Es ze
deutender Unterschied zwisch
Grundwasser, namentlich de
Mal so viel organische Su
enthält. Das Grundwasser
schnitte $2^1/_2$ Mal weniger
Bach- und Flusswasser
schen den einzelnen Br
stehen, sowie auch d
wird, in Betracht ko ... der
sammtmenge von or ... 0,024 Gr.
und Salpetersäure ... pfte Rückstand
Lochbrunn ... en nur spurenweise
Sode des ... nde bleibende Färbung.
Sode der ... Quellwasser und das Grund-
Sode K ... en Untersuchung unterwerfen.
Quellw
Bach

G. ... peratur der verschiedenen Trinkwasser Basels.

alcoholis ... Jahre 1861 von Anfang Juli bis Ende No-
eines I ... einigen hiesigen Brunnen vorgenommenen Tem-

so bemerken wir
ist grösser als ersterer,
gekehrte der Fall ist oder
Die Differenz beider Zahlen
Colonne XI der Tabellen I bis III
Tabelle IX beweist. Die Menge
sich nach der von mir angewandten
als auch der gewöhnlichen Me
wohl der Wirklichkeit näher

peraturbeobachtungen haben folgende Schwankungen in der Temperatur ergeben:

Lochbrunnen am Gerberberg . .	10. 3	bis	11. 8°	Celsius
„ beim Stadthause . .	10. 6	„	12. 6°	„
„ in der Sattelgasse . .	9. 8	„	12. 8°	„
Marktplatzbrunnen	9. 8	„	14. 4°	„
Lochbrunnen am Blömlein (existirt nicht mehr)	11	„	13°	„

Im Jahre 1866 bewegten sich die mit den Brunnmessungen von Herrn Falkner gleichzeitig notirten Thermometerstände beim Grundwasser Grossbasels nur zwischen 10 und 11° Celsius.

Sod im Antonierhof	15. 6	bis	22. 6°	Celsius
Oeffentlicher Sod in der Utengasse	10	„	11°	„
Laufender Brunnen zu St. Martin .	8. 2	„	17. 8°	„
dito auf dem Münsterplatze . .	9. 6	„	14. 9°	„
dito Ecke St. Alban und St. Albangraben	13. 8	„	17. 6°	„
dito Spahlenvorstadt vor der Schmiede	13	„	14. 9°	„

Die Temperaturbestimmungen geschahen des Morgens zwischen 6 und 7 Uhr. Da ich die Beobachtungen im Grossbasel selbst besorgte, so war es mir nicht möglich an einer grösseren Zahl von Brunnen dieselben auszuführen. Auch verhinderte mich überhäufte Arbeit dieselben ferner fortzusetzen. Es wäre jedoch von Interesse, wenn sie regelmässig und in ausgedehnterem Maasse ausgeführt würden, wozu vielleicht einige junge Kräfte bereit wären.

Das zu den Bestimmungen angewandte Thermometer hatte Herr Rathsherr Professor Peter Merian mit seinem Normalthermometer zu vergleichen die Güte gehabt, wofür ich diesem Herrn nochmals schriftlich meinen herzlichsten Dank ausspreche.

gebliebene Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, und der wässerige Auszug mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit Wasser gekocht, filtrirt, die Lösung verdampft und der Rückstand bei 140° Celsius so lange getrocknet bis sich keine Gewichtsverminderung mehr zeigte. Dann wurde er gelinde geglüht bis die eintretende Schwärzung wieder verschwunden war. Der Gewichtunterschied zwischen dem getrockneten und dem geglühten Rückstande betrug 0,040 Gramme, pro Liter 0,0066 Gramme, was der Menge der sogenannten Extractivstoffe entspricht. Die Gesammtmenge der harzartigen und der Extractivstoffe beträgt demnach 0,0312 Gramme pro Liter.

Ebendieselben Operationen wurden mit dem Wasser der Pelzmühlequelle vorgenommen. Aber auch hier war im Rückstande von 6 Litern keine Spur von Quellsäure und Quellsatzsäure zu entdecken. Der alcoholische Rückstand war auch hier bräunlichgelb harzähnlich und seine alcoholische Lösung gab mit Wasser weisse Trübung. Der bei 100° C. getrocknete Rückstand wog 0,109 Gramme, nach dem Glühen 0,031 Gr., enthielt also 0,078 Gr. organische Substanzen, pro Liter 0,013 Gr. Die Menge der Extractivstoffe betrug pro Liter 0,011 Gr. Die Gesammtmenge der harzartigen und der Extractivstoffe war demnach 0,024 Gr.

Der mit Alcohol und Wasser erschöpfte Rückstand zeigte bei beiden Wassern beim Glühen nur spurenweise bräunliche, von Eisenoxyd herrührende bleibende Färbung.

Ich werde auch die übrigen Quellwasser und das Grundwasser unserer Stadt derselben Untersuchung unterwerfen.

XII. Ueber die Temperatur der verschiedenen Trinkwasser Basels.

Meine im Jahre 1861 von Anfang Juli bis Ende November an einigen hiesigen Brunnen vorgenommenen Tem-

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] der Temperatur [illegible]:

Leitungswasser [illegible] [illegible] . . . [illegible] Celsius
„ [illegible] [illegible] . . . [illegible] „
„ [illegible] [illegible] . . . [illegible] „
[illegible] . . . [illegible] „
Leitungswasser [illegible] [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] . . . . . [illegible] „

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] die mit den [illegible] [illegible] von Herrn [illegible] gleichzeitig [illegible] Thermometerständen [illegible] [illegible] [illegible] nur zwischen 10 [illegible] [illegible] Celsius.

Sod im [illegible] . . . . . . [illegible] bis [illegible] Celsius
Oeffentlicher [illegible] [illegible] der [illegible] 10 „ [illegible] „
Laufender Brunnen zu St. Martin . [illegible] „ [illegible] „
dito auf dem Münsterplatze . . [illegible] „ [illegible] „
dito Ecke St. Alban und St. Albangraben [illegible] „ [illegible] „
dito Spahlenvorstadt vor der Schmiede [illegible] „ [illegible] „

Die Temperaturbestimmungen geschahen des Morgens zwischen 6 und 7 Uhr. Da ich die Beobachtungen im Grossbasel selbst besorgte, so war es mir nicht möglich an einer grösseren Zahl von Brunnen dieselben auszuführen. Auch verhinderte mich überhäufte Arbeit dieselben ferner fortzusetzen. Es wäre jedoch von Interesse, wenn sie regelmässig und in ausgedehnterem Maasse ausgeführt würden, wozu vielleicht einige junge Kräfte bereit wären.

Das zu den Bestimmungen angewandte Thermometer hatte Herr Rathsherr Professor Peter Merian mit seinem Normalthermometer zu vergleichen die Güte gehabt, wofür ich diesem Herrn nochmals schriftlich meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Die Quellen des Spahlenwerks hatten im Sommer 1861 eine Temperatur von 8. 2 bis 8. 5° Celsius bei 15 8° Celsius Lufttemperatur; die St. Margarethen-Quellen am 25. April 1866 eine solche von 9. 7° C., die Bottminger-Quelle an demselben Tage eine solche von 9. 5° C.

Die Beobachtungen über die Temperatur der Quellen von Grellingen, welche die verehrliche Gesellschaft für Wasserversorgung durch ihre Angestellten im Jahre 1866 hatte ausführen lassen, ergaben folgende Resultate, die ich dem II. Geschäftsbericht des Verwaltungsrathes dieser Gesellschaft entnehme:

	Bei den Quellen.	Aeschenplatz. (nach Einleiten in die Stadt)
Februar	8. 1— 8. 7° C.	
März	6. 2— 8, 7° „	
April	7. 5— 8. 7° „	
Mai	8. 7—10° „	
Juni	8. 7—10° „	13. 1° C.
Juli	10 —12. 5° „	13. 4° „
August	10 —12. 5° „	13. 4° „
September	10 —12. 5° „	13. 4° „
October	10 —12. 5° „	13. 4° „
November	10 —11¹/₄° „	11¹/₄° „
Dezember	8. 7—10° „	8. 7° „

Ganz besonders ist hervorzuheben, dass in den verflossenen Wintermonaten das Grellingerwasser 3 Grade wärmer war als das Wasser der übrigen städtischen Brunnen.

Am 7. Juli 1865, Nachmittags 3 Uhr, zeigte nach meiner eigenen Bestimmung die Kaltbrunnquelle 10° Celsius, die Pelzmühlequelle 11¹/₄°, die vereinigten sowie die einzelnen Angensteinerquellen auch 10° Celsius.

Nach den Temperaturbestimmungen des Herrn Stadtrath R. Merian, welcher mir deren Resultate mitzutheilen die Güte

hatte, variirte die Temperatur der verschiedenen Quellen in Angenstein am 14. October 1862 von 10. 6 bis 11. 9 ° Celsius; bei verschiedenen späteren Messungen wurde die Temperatur stets zwischen 10 und 11 ° Celsius gefunden.

Nach den Beobachtungen ebendesselben Herrn war die Temperatur der Pelzmühlequellen bei Grellingen (vor vollendeter Fassung):

	Hauptquelle im Bachbette:	Seitenquellen (sogen. Felsenquellen):
21. April 1862	$8^3/_4$ ° C.	$8^3/_4$ bis 10 ° C.
28. Juni „	10 ° „	10 ° „
7. August „	$13^3/_4$ ° „	10 ° „
(Lufttemperatur $23^3/_4$ ° C.)		
8. October 1862	$12^1/_2$ ° „	10 ° „
26. April 1863	10 ° „	

Ferner war die Temperatur der Bottmingerquellen, welche theils im Sammler in Bottmingen, wo die verschiedenen Quellen vereiniget sind und die Leitung in die Stadt anfängt, theils bei der circa 8000′ vom Sammler entfernten Einmündung der Bottminger-Leitung in die Hauptleitung des Münsterwerkes unterhalb St. Margarethen bestimmt wurde: 8. 1 ° bis $12^1/_2$ ° Celsius.

Résumé.

1) Nur wenige Sodwasser unserer Stadt waren in solchem Grade verunreiniget, dass sie einen auffallenden Geschmack oder Geruch, oder eine Färbung zeigten, und nur in solchen eclatanten Fällen waren kleine Mengen der beiden Fäulnissgase *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniak*, oder deren Verbindungen, nachweisbar.

Wohl aber waren sehr viele Sodwasser trübe durch organische Stoffe, was sowohl auf starke Infiltrationen in

den Boden und in das Grundwasser, als auch auf ungenügende Reinigung der Sodschachte hindeutet.

2) Wenn auch eine grosse Menge der Sodwasser und die Lochquellwasser keine äusseren Merkmale der Verunreinigung an sich tragen und auch nicht auf die unter Nr. 1 erwähnten beiden Fäulnissproducte reagiren, so lässt sich doch in einer grossen Anzahl derselben eine aussergewöhnliche Menge organischer Substanzen durch die chemische Analyse nachweisen.

3) Während die von den nahen Hügelreihen und von Angenstein und Grellingen in die Stadt geleiteten reinen Quellwasser höchstens eine sehr geringe Menge von salpetriger Säure enthalten, so ist im Grundwasser unter unserem städtischen Terrain in sehr zahlreichen Fällen eine grössere Menge dieses Stoffes enthalten, dessen Gegenwart in nahem Zusammenhange zu den organischen Stoffen steht.

Die Salpetersäure fehlt in keinem Quellwasser, doch erleidet sie während des Laufes des Grundwassers durch das infizirte Gerölle eine Reduction durch die leichter oxydirbaren organischen Stoffe, oder ihre Menge wird beim Zusammentreffen der im Wasser enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe oder Nitrite mit einer genügenden Menge von freiem Sauerstoffe oder dessen Trägern vermehrt, so dass sich Unterschiede im Gehalte des Grundwassers ausserhalb der Stadt und unter dem städtischen Terrain zeigen.

4) Die blosse quantitative Bestimmung der organischen Bestandtheile eines Trinkwassers giebt noch keinen genügenden Maassstab für die Beurtheilung seines hygieinischen Werthes, da ja die Menge der Verunreinigungen geringe, die Schädlichkeit derselben aber sehr gross sein kann und umgekehrt. Wohl aber möchte in den meisten Fällen das mehr mit organischen Stoffen verunreinigte Wasser als das gefährlichere zu betrachten sein.

Bis wir im Stande sein werden mit feineren Mitteln als mit denjenigen, welche wir jetzt besitzen, auf die Natur der organischen Stoffe in einem Wasser zu prüfen, müssen wir uns mit der approximativen Bestimmung ihrer Menge begnügen, wodurch wir allerdings nur das Maass, nicht aber den specifischen hygieinischen Charakter der Verunreinigung erfahren.

5) Um über die Verunreinigung eines Wassers mit wenigen Mitteln und in kurzer Zeit Aufschluss zu erlangen, empfehle ich die folgenden Operationen:

I. Die Bestimmung der festen Bestandtheile und der sogenannten Verunreinigungen, worunter wir in erster Linie organische Stoffe und salpetrige Säure zu verstehen haben,

II. die Nitrit- und die vereinigte Nitrit- und Nitratreaction nach Schönbein,

III. die Titration mit Kalipermanganatlösung,

IV. die Reactionen mit Silber- und Goldlösung,

V. die Reactionen auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak (frei und gebunden).

Dadurch erlangen wir einerseits Aufschluss über das Maass der Verunreinigung, anderseits über den Grad der Veränderlichkeit der organischen Stoffe, womit wohl deren physiologischer Charakter auf's engste verknüpft ist.

6) Mit der Vermehrung des Gehaltes des Grundwassers an organischen Stoffen findet gleichzeitig auch eine Vermehrung des Gehaltes an löslichen Mineralstoffen statt, wesshalb das Grundwasser unter dem städtischen Terrain von dem ausserhalb der Stadt zu Tage tretenden nicht nur durch einen grösseren Gehalt an Verunreinigungen, sondern überhaupt an festen Stoffen unterschieden ist.

Durch weiter ausgedehnte Bestimmungen wird die Thatsache festgestellt werden, dass das Grundwasser im Allge-

meinen eine grössere Menge Kohlensäure als die auswärtigen Quellwasser enthält, was auch eine Vermehrung des Gehaltes an kohlensaurem Kalke zur Folge haben kann Die Kohlensäure wird bei der Verwesung der organischen Stoffe gebildet.

7) Nach den Resultaten der mit verschiedenen Wassern ausgeführten Operationen sind die Quellwasser unserer nahen Hügel, sowie die Quellwasser von Grellingen und Angenstein, als das beste Trinkwasser unserer Stadt zu bezeichnen, während das Grundwasser, wenige Fälle ausgenommen, eine aussergewöhnliche Menge von organischen Stoffen und der damit zusammenhängenden salpetrigen Säure (oder Salpetersäure) enthält, deren Vorhandensein nur durch fortwährende Infiltrationen von Dohlen, undichten Abtritt- und Jauchegruben, und von dergleichen städtischen Infectionsheerden aus in den Boden und durch die Verbreitung der in Wasser löslichen Stoffe der Fäulniss- und Verwesungsheerde bis in das Grundwasser erklärt werden kann.

8) Der Gehalt des Grundwassers an Mineralsalzen und organischen Stoffen ist um so grösser, je tiefer der Stand des Grundwassers ist. In trockenen Jahren, wie z. B. 1865, nimmt die Menge des Grundwassers ab, sein Gehalt aber an fremdartigen Stoffen zu. Es sind desshalb periodische Untersuchungen über den Stand und den Gehalt des Grundwassers von grossem Interesse, und die vereinte Arbeit des Geologen und Chemikers, das heisst ein Zusammenwirken nach geordnetem Plane, ist von Nothwendigkeit um zu einem sicheren Ziele zu gelangen.

9) Ueber den physiologischen Charakter der verunreinigten Wasser wissen wir noch nichts Bestimmtes. Die in einem solchen Wasser fein suspendirten niederen Organismen, Keime von Pflanzen und Thieren, welche durch die feinsten Filter hindurchwandern, sind wir bis dahin noch

nicht zu sammeln im Stande gewesen. Ja nicht einmal die Qualität der in ihren Leichnamen enthaltenen Stoffe kennen wir; denn während des Abdampfens auf dem Wasserbade, welches wir zur Concentration anzuwenden pflegen, möchte sich der grösste Theil derselben verändern, so dass wir im Residuum zum Theile nur Derivate, nicht aber die im Wasser enthalten gewesenen Stoffe vor uns haben. Das einzige Mittel, um wenigstens die todte Materie unverändert in grösserer Menge und Concentration zu erhalten, wäre wohl das Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume.

Einstweilen sind diejenigen Methoden vorzugsweise anzuwenden, wobei das frische Wasser direct geprüft werden kann, ehe von einer Veränderung der in ihm enthaltenen Stoffe die Rede sein kann.

10) Wenn auch die Natur der in den Wassern enthaltenen organischen Stoffe noch in tiefes Dunkel gehüllt ist, so ist uns doch wenigstens gelungen die Anwesenheit solcher Stoffe und die fortwährende Zunahme der Verunreinigung im städtischen Grundwasser nachzuweisen. Es ist dieses eine nicht zu widerlegende Thatsache. Was wir in geringer Tiefe beim Aufgraben von Dohlen mit den Augen wahrnehmen können, das haben wir nun auch für grössere Tiefen durch die Analyse des Grundwassers ermittelt und den Beweis geleistet, dass der städtische Boden bis auf das Grundwasser hinunter durch Dohlen, Abtrittgruben und andere Heerde der Fäulniss und Verwesung organischer Stoffe infizirt ist. In der Nähe unserer Dohlen ist die Erde braun bis schwarz, ein handgreifliches Zeichen der Infiltration des Dohleninhaltes in den Boden. Würden wir an solchen Stellen tiefer graben, so würde mit zunehmender Tiefe der Infectionsgrad ein geringerer und die Färbung des Gerölles eine immer normalere werden, weil die or-

ganischen Stoffe bei ihrem Laufe durch
sam in einem Luftmeere schwimmende,
sung immer mehr und mehr anheimfalle

Heute ist es glücklicherweise no
wird es anders sein, wenn der Infectio
mit aller Macht Einhalt gethan wird. (Ic
über diesen Punkt mitgetheilt.) Wenn a
Gefahr mit dem Genusse des Grundwas
sollte, so wird sie doch immer grösse
den, je länger und in je stärkerem M
stattgefunden haben wird.

11) Um die Natur der im Grund
Infectionsstoffe besser ergründen zu kö
suchung der infizirten Erde das einfac
Mittel. Haben wir an der Erde selbst
Zwischenproducte der Fäulniss und V
halten zu anderen Stoffen des genaues
auch möglichst feine Reagentien auf di
lernt, so wird es uns vielleicht auch m
Gegenwart im Wasser zu constatiren.
dium der Veränderungen, namentlich de
durch den gleichzeitigen Einfluss des W
erleiden, werden wir zur Kenntniss d
leitet, welche erst auftreten, wenn die
Infectionsstoffe zwischen dem Gerölle
sind.

Nach den Herren Prof. von Petten
steht der Typhus im Verhältnisse zur je
des Grundwassers, woraus Herr Prof.
Hypothese abgeleitet hat, dass sich die
des Typhus im Boden befinde, mit dem
wassers blosgelegt und mit dem Steige
überdeckt werde. Jeder denkt unwillk

losen organischen Gebilde, welche sich im verunreinigten Boden unter unseren Häusern und Strassen befinden, und welche durch Sinken des Grundwassers blossgelegt werden und dann allmählig sich zersetzen, an die daraus entstehenden gasförmigen oder an Wasserdünste gebundenen Zersetzungsproducte, welche durch die überliegenden porösen Erdschichten aufsteigen und in unsere Wohnungen treten, um vielleicht zn einer Reihe von Krankheiten den Anstoss zu geben. Wenn wir uns als *erste* Aufgabe die Untersuchung des Grundwassers gestellt haben, so bleibt uns als *zweite* Aufgabe den Boden und die Bodenluft zu untersuchen, welche durch die städtischen Infectionsheerde und durch die Bewegungen des Grundwassers periodischen Verunreinigungen unterworfen sind. *Vereinte* Arbeit wird auch hier manches bis jetzt nicht Geahntes zu Tage fördern.

In welchem Maasse Infectionsstoffe in unserem lockeren Gerölle sich verbreiten und das Grundwasser auf grosse Strecken hin verunreinigen können, das haben wir leider in Basel vor einigen Jahren erfahren müssen, wo von Anilinfabriken aus durch deren arsenikhaltige Abgänge eine Verunreinigung des Bodens bis auf das Grundwasser hinab stattgefunden hatte und eine Reihe von selbst mehrere hundert Schritte entfernten Sodbrunnen durch Arsenik vergiftet wurden.

Da das Arsenik leicht nachweisbar ist, während wir bei der Infection durch organische Fäulniss- uud Verwesungsstoffe aus Abtritten, Dohlen und dergleichen in weiterer Entfernung vom Infectionsheerde sowohl im Boden als auch im Grundwasser ganz andere Stoffe wie die im Infectionsheerde selbst enthaltenen, in Folge deren Zersetzungen, antreffen, und über deren Abstammung leider nur

zu oft im Unklaren bleiben, so vermag gerade diese Arseninfection ganz besonderen Aufschluss über die Tragweite und den Verlauf einer Infection des Bodens und des Grundwassers zu geben. Ich habe nun bereits seit Mai 1864, wo die ersten Vergiftungserscheinungen durch Genuss eines Sodwassers beobachtet wurden, im Auftrage der hohen Sanitätsbehörde diese Infection sorgfältig zu studiren Gelegenheit gehabt und sie bis auf den heutigen Tag verfolgt, so dass die nun vorhandenen Beobachtungen zu zahlreich sind, um sie noch in diesem Hefte unserer Gesellschaft an obige Arbeit, wohin sie eigentlich gehörten, anreihen zu dürfen. Ich übergebe desshalb diese ergänzende Arbeit über Arseninfection in einer besonderen Schrift der Oeffentlichkeit, worauf ich zu verweisen mir erlaube.

Ueber feuerfesten Thon aus der Umgebung von Basel.

Von Dr. Friedrich Goppelsrœder.

Vor ungefähr einem Jahre hat Herr Architekt B. Laufer, Besitzer der Ziegelhütte bei Gundoldingen, die Fabrikation feuerfester Backsteine bei uns eingeführt. Der Thon, woraus dieselben verfertiget werden, findet sich bei Hofstetten und Witterschwiler, in deren Gemarkungen je eine Grube aufgeworfen ist. Die Thonschichte beginnt 2 bis 4' tief unter der Erdoberfläche, der Abraum besteht in circa 1 Fuss tiefem Humusboden und dann aus Grien. Die oberste Thonschicht ist ziemlich fettig, roth und brennt sich roth; ihre Mächtigkeit beträgt $1^1/_2$ Fuss. Die nächste untere Schicht ist gelblich weiss und brennt sich nicht dunkler;

die folgenden Schichten sind je tiefer desto weisser. Die ganze Mächtigkeit des feuerfesten Thonlagers ist noch nicht ermittelt.

Bereits haben die aus diesem Thone gefertigten feuerfesten Backsteine eine Menge von Abnehmern gefunden; die Consumenten sprechen sich sehr zufrieden über dieses neue Fabrikat aus. Es dürfte desshalb nicht uninterressant sein das Resultat der Untersuchung mitzutheilen, welche ich mit diesem Thone vorgenommen habe.

Physikalische Eigenschaften.

Die Farbe von Nr. 1 und 2 war hellgelblich grau bis gelb, stellenweise weiss, mit Adern von der Farbe des Eisenrostes; die von Nr. 3 war graulichweiss bis gelb mit denselben Adern.

Alle drei Proben hafteten stark an der Zunge, zerfielen in Wasser unter Bläschenentwicklung und gaben damit angefeuchtet eine bindende plastische gelbe Masse.

Beim Reiben im Achatmörser knirschten Nr. 1 und 2 ziemlich stark, Nr. 3 etwas weniger. Nr. 1 und 2 brausten mit Salzsäure übergossen nur schwach an einigen Stellen, Nr. 3 etwas. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure löste sich aus allen drei, am meisten aus Nr 3 eine ziemliche Menge Eisenoxyd auf und färbte sich die Salzsäure stark gelb, während sich nur wenig Kalk löste.

Sie enthielten keinen Schwefelkies.

Beim Glühen schwärzten sie sich vorübergehend nur sehr schwach, enthielten also nur wenig organische Substanz. Nach dem Glühen sahen Nr. 1 und 2 röthlich, Nr. 3 ziegelroth aus.

Chemische Analyse.

In den Durchschnittsproben der drei bei 100° Celsius getrockneten Thonmuster fand ich, in Gewichtsprocenten:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Kieselerde	76,919 %	78,911 %	53,425 %
Thonerde	11,358 „	7,171 „	22,730 „
Eisenoxyd	3,084 „	3,031 „	6,378 „
Kalkerde	1,793 „	1,991 „	4,990 „
Magnesia	0,481 „	0,272 „	0,530 „
Wasser und organisches	4,117 „	6,590 „	9,920 „
Kali	2,248 „	1,413 „	1,355 „
Natron		0,620 „	0,672 „

Der Glühverlust betrug bei

Nr. 1: 3,998 Gewichtsprozent
„ 2: 2,909 „
„ 3: 7,422 „

Alle drei Thonproben enthielten neben chemisch gebundener Kieselerde noch Sand; beide sind in obigen Zahlen für Kieselerde inbegriffen.

Bekanntlich bestehen die feuerfesten Thone im Wesentlichen aus Kieselerde und Thonerde, von deren Mengenverhältnissen die Feuerfestigkeit abhängt. Durch einen Gehalt an Kalk, Eisenoxyd, Magnesia, Kali und Natron wird dieselbe vermindert; von diesen leicht schmelzbaren oder verschlackbaren Substanzen enthielten Nr. 1 und 2 eine unbedeutende Menge, Nr. 1 7,60 %, Nr. 2 7,32 %; Nr. 3 enthielt weit mehr Eisenoxyd, Kalkerde und Magnesia, aber ungefähr gleich viel Alkalien, zusammen 13 93 %. Da die besten Sorten feuerfester Thone eine grosse Menge Kieselerde halten, so zeichnen sich Nr. 1 und 2 besonders vortheilhaft aus. Während aber Nr. 1 und 2 eine geringe Menge Thonerde enthalten, so gehört Thon Nr. 3 zu den ziemlich thonerdehaltigen. Dem schädlichen Einflusse des grösseren Eisenoxydgehaltes wirkt der starke Quarzgehalt entgegen Bei Nr. 3, welches weniger Kieselerde enthält, kann solche künstlich zugefügt werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass je reiner der hierzu benützte grobkörnige Sand ist,

um so strengflüssiger die Waare wird. Di
andauernde Verwitterung und durch „Fa
Eisengehalt, wenn nachher geschlämmt wir
mindert werden.

Aus den Analysen der drei Proben er
hier, wie es auch anderwärts der Fall ist,
abweichender chemischer Zusammensetzun
verschiedenen Eigenschaften nahe bei einar
Durch Mischung derselben in verschiedene
werden Artikel für verschiedene Zwecke g
können.

Zur Vergleichung dieses einheimischen
nes mit auswärtigen renommirten Thonen
von Herrn Joseph Cowen, siehe Dingler's
Journal Jahrgang 1864 Seite 281 mitgeth
von 7 Thonsorten aus Lagerstätten, die zu
engl. Meilen westlich von Newcastle gel
feuerfester Backsteine gehören. Wir finde
Grenzen des Prozentgehaltes an verschied
theilen:

Kieselerde 47,55 bis 83,29%, Thonerde 8
Eisenoxyd 4,06 bis 9,13%, Kalkerde 1,34 bi
nesia 0,71 bis 2,99 %, Wasser und organi
3,64 bis 12,29%.

Möglich ist, dass Analysen von Thon
Stellen und Tiefen des Lagers bei Hofstet
stigere Resultate herausstellen werden. J
chen sowohl die bisherigen Resultate der c
lyse, als auch die Versuche im Grossen üb
flüssigkeit und das Bindevermögen sehr zu
einheimischen Materiales, und begrüsst ge
Freude diese neue baslerische Industrie.

Ueber eine neue fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze.

Von Dr. Friedrich Goppelsrœder.

Der physik.-chem. Section der schweiz. Naturforscherversammlung in Neuchâtel im Sommer 1866 als Notiz mitgetheilt.

Bei der Untersuchung einer seit mehreren Jahren in meiner Farbstoffsammlung aufbewahrten grünen Dampfdruckfarbe für Wolle, wie sie in der Druckerei der Herren Köchlin und Baumgartner in Lörrach gemischt und angewandt wird, und welche aus einer Mischung von *Kubaholzthonerdelack* mit *Indigocarmin*, *Alaun*, *Oxalsäure* und *Senegalgummi nebst der nöthigen Menge Wassers* bestund, hatte ich Gelegenheit eine prachtvolle Fluorescenzerscheinung wahrzunehmen und ist es mir gelungen eine Substanz zu gewinnen, welche zu den am schönsten fluorescirenden der bis jetzt bekannt gewordenen gehört, ja welche dieselben an Intensität wahrscheinlich übertrifft.

Ich habe bereits Gelegenheit gefunden in Gemeinschaft mit den Herren Hofrath Prof. Müller in Freiburg i. B. und Prof. Eduard Hagenbach hier Versuche mit der Geissler-schen Röhre und im Sonnenspectrum anzustellen, wo sich überall prachtvolle grüne Fluorescenz gezeigt hat. Die beiden Herren, welchen ich bereits im vorigen Jahre eine genügende Menge des Materials zur Verfügung gestellt habe, sind bereit noch weitere Versuche über das optische Verhalten dieser Substanz anzustellen, und verweise ich desshalb zum voraus auf deren spätere Mittheilungen.

Ich glaube den Herren Physikern einen Dienst zu erweisen, wenn ich vorläufig die Mittel an die Hand gebe, wie man zu dieser lehrreichen fluorescirenden Substanz ge-

langen kann, welche sich nicht nur zu brillanten Vorlesungsversuchen, sondern auch zum theoretischen Studium der Fluorescenzerscheinungen ganz besonders eignen dürfte.

I. Darstellung aus der grünen Dampfdruckfarbe.

Die erste Beobachtung machte ich anno 1864, wo ich die Analyse der obenerwähnten grünen Dampfdruckfarbe vornahm. Als diese mit absolutem Alcohole auf dem Wasserbade digerirt und der alcoholische Auszug abfiltrirt wurde, zeigte das Filtrat im auffallenden Lichte prachtvoll dunkelgrün eintensive Fluorescenz und im durchscheinenden Lichte dunkelgranatrothe Färbung. Ebenso verhielt sich der zweite hellere Auszug; überall wo die Wand des Becherglases von einem Tröpfchen der Flüssigkeit benetzt war, fluorescirte sie prachtvoll grün. Bei Verdünnung des concentrirten Auszuges mit absolutem Alcohole verlor er seine granatrothe Farbe im durchscheinenden Lichte und wurde schliesslich grün, wesshalb der dritte verdünnte alcoholische Auszug im durchscheinenden Lichte grün aussah.

Beim Stehenlassen des alcoholischen Auszugs schied sich nach einiger Zeit Indigocarmin aus, vollkommen aber nur beim Schütteln desselben mit Aether. Die vom Indigocarmine abfiltrirte Flüssigkeit zeigte die ursprüngliche prachtvolle grüne Fluorescenz, war aber im durchscheinenden Lichte hellgrün und nicht mehr granatroth wie vorher. Bei nochmaligem Schütteln mit Aether schied sich kein blauer Farbstoff mehr aus; dessen Entfernung war daran zu erkennen, dass auf einem während mehreren Stunden und bloss einige Linien tief in die Lösung getauchten Papierstreife keine blaue Schicht entstund während ein zweiter Streif, welcher in die ursprüngliche nicht mit Aether geschüttelte, alcoholische Flüssigkeit eingetaucht war, nachher eine deutliche blaue Schicht unter

der obersten farblosen Schicht zeigte. (Siehe in diesen Verhandlungen Jahrgang 1861 III. Theil 2tes Heft Seite 268 meine Notiz „über ein Verfahren Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen.")

Nach Verdampfen der aetherisch-alcoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterblieb ein olivengrüner Rückstand. Dieser löste sich in absolutem Alcohole, in Aether, in Methyl- und Amylalcohol mit intensiver dunkelgrüner Fluorescenz, während Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff beim Schütteln damit sich nur schwachgelblich ohne Fluorescenz färbten; beim Schütteln des Rückstandes mit kaltem destillirtem Wasser färbte sich dieses gelb mit Fluorescenz; das nach dieser Behandlung unlöslich gebliebene löste sich in kaltem Alcohol braungelb mit Fluorescenz. Beim Auskochen ebendesselben Rückstandes mit destillirtem Wasser färbte sich dieses gelb und nahm grüne Fluorescenz an.

Wurde die grüne Druckfarbe mit destillirtem Wasser angekocht und der wässerige Auszug filtrirt, so schied sich beim Schütteln des Filtrates mit Aether blauer Indigofarbstoff aus, während die Lösung schön grün fluorescirte und nach dem Verdampfen einen olivengrünen bis dunkelbraunen Rückstand hinterliess, welcher sich in absolutem Alcohol mit granatrother Farbe im durchscheinenden, mit prächtig grüner Fluorescenz im reflectirten Lichte löste.

II. Darstellung aus dem gelben Kubaholzthonerdelack

1) Der Lack löste sich zum grössten Theile in verdünnter kochender Salzsäure mit goldgelber Farbe und mit grüner Fluorescenz auf. Nach dem Erkalten schied sich ein gelber Körper aus, welcher sich auf Zusatz von Alkohol wieder, und zwar mit Fluorescenz, löste. Das in der kochenden verdünnten Salzsäure ungelöste war gelb und

löste sich in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol mit prächtiger Fluorescenz auf.

2) Mit destillirtem Wasser ausgekocht, löste sich nur sehr wenig auf; der bräunlichgelbe Auszug fluorescirte nicht, zeigte jedoch nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure schwache Fluorescenz. Der filtrirte Auszug hinterliess einen bräunlichen Rückstand, welcher mit Alcohol so lange auf dem Wasserbade digerirt wurde als sich noch etwas löste; das alcoholische Filtrat war gelbbraun und fluorescirte schön grün.

3) Das in Wasser unlösliche färbte Alcohol goldgelb mit spurenweiser Fluorescenz; der alcoholische Auszug wurde durch einige Tropfen Salzsäure grün fluorescirend und heller gelblich; die Fluorescenz verschwand aber wieder auf Zusatz von Ammoniak, und es trat wieder lebhaft goldgelbe Färbung ein.

4) Das in Alcohol unlösliche gab mit Alcohol und etwas Salzsäure digerirt eine prächtig grüne fluorescirende, im durchscheinenden Lichte dunkelgranatrothe Lösung, welche durch destillirtes Wasser bedeutend verdünnt werden kann und dennoch prachtvoll fluorescirt, während die Farbe im durchscheinenden Lichte hellgoldgelb wird.

5) Der Kubalack löste sich in wässeriger Lösung von Aetznatron dunkelgranatroth und mit grüner Fluorescenz, welche aber weder in Schönheit noch in Intensität mit dem oben erwähnten prachtvollen Grün verglichen werden kann. Nach Neutralisation mit Salzsäure entstund ein bräunlichgelber Niederschlag, dessen Filtrat gelb und stark grün fluorescirend war; dieser Niederschlag löste sich in Alcohol unter Zusatz von Salzsäure zur gelbbraunen prachtvoll fluorescirenden Flüssigkeit auf. Wie Aetznatronlösung verhielt sich Ammoniakflüssigkeit.

III. Darstellung aus dem Kubaholze.

Das Kubaholz ist die beste Sorte Gelbholz des Färbermaulbeerbaumes, morus tinctoria. Das zu meinen Versuchen angewandte war fein geraspeltes aus der Farbholzmühle und Extractfabrike des Herrn R. Geigy in Kleinbasel. Es wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgekocht als sich noch etwas darin löste; die filtrirten Auszüge wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand, das feste Extract, zeigte folgendes Verhalten:

1) Das rothbraune Pulver wurde mit kochendem Alcohol digerirt; der filtrirte Auszug war im durchscheinenden Lichte dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Diese Fluorescenz war jedoch nicht so schön wie die am Auszuge der Druckfarbe und des Kubaholzlacks beobachtete; sie verschwand durch Zusatz von Salzsäure und kam nach sorgfältiger Neutralisation der Säure wieder zum Vorscheine.

Nachdem das Extract nochmals mit kochendem Alcohole erschöpft war, welcher sich weit heller und weit weniger fluorescirend färbte, wurde der ungelöst gebliebene Rückstand mit Alcohol und etwas Salzsäure digerirt, wodurch er schon in der Kälte, schneller in der Wärme fast ganz aufgelöst wurde. Diese stark saure Flüssigkeit fluorescirte nur spurenweise bei gelbbrauner Farbe im durchscheinenden Lichte; die Fluorescenz erschien aber nach Neutralisation mit Ammoniak.

Der mit noch mehr Alcohol versetzte stark verdünnte gelbbraune und nur spurenweise fluorescirende Auszug erhielt durch Alaunlösung prachtvolle grüne Fluorescenz wie die am Uranglase beobachtete (besser nach Filtration des ..h ausscheidenden Alaunes wahrzunehmen), während seine ..be im durchscheinenden Lichte unverändert blieb. Die

durch Alaun wach gerufene Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben; wohl aber durch Natron- oder Kalilösung, welche bis zur Wiederauflösung des entstandenen Thonerdehydrates zugesetzt wurden.

Wie Alaun wirkten auch salzsaure, essigsaure und schwefelsaure Thonerde.

2) Beim Schütteln des Extractpulvers mit Aether entstund ebenfalls ein im reflectirten Lichte grün fluorescirender Auszug, welcher durch genannte Thonerdesalze eine prachtvolle grüne Fluorescenz annahm

l ent-
stu ... ntrirt
sch ... fluo-
resc
a) ... kam

b) ... tvoll
liese
wä-
sie
ali-
von
sie
ei-
ch-
sen

W ... ch
diejeni
W ... it
Alcoho ... id
nur no ... tz
der er
rescenz. ... g

III. Darstellung aus dem Kubaholze.

Das Kubaholz ist die beste Sorte Gelbholz des Färbermaulbeerbaumes, morus tinctoria. Das zu meinen Versuchen angewandte war fein geraspeltes aus der Farbholzmühle und Extractfabrike des Herrn R. Geigy in Kleinbasel. Es wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgekocht als sich noch etwas darin löste; die filtrirten Auszüge wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand, das feste Extract, zeigte folgendes Verhalten:

1) Das rothbraune Pulver wurde mit kochendem Alcohol digerirt; der filtrirte Auszug war im durchscheinenden Lichte dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Diese Fluorescenz war jedoch nicht so schön wie die am Auszuge der Druckfarbe und des Kubaholzlacks beobachtete; sie verschwand durch Zusatz von Salzsäure und kam nach sorgfältiger Neutralisation der Säure wieder zum Vorscheine.

Nachdem das Extract nochmals mit kochendem Alcohole erschöpft war, welcher sich weit heller und weit weniger fluorescirend färbte, wurde der ungelöst gebliebene Rückstand mit Alcohol und etwas Salzsäure digerirt, wodurch er schon in der Kälte, schneller in der Wärme fast ganz aufgelöst wurde. Diese stark saure Flüssigkeit fluorescirte nur spurenweise bei gelbbrauner Farbe im durchscheinenden Lichte; die Fluorescenz erschien aber nach Neutralisation mit Ammoniak.

Der mit noch mehr Alcohol versetzte stark verdünnte gelbbraune und nur spurenweise fluorescirende Auszug erhielt durch Alaunlösung prachtvolle grüne Fluorescenz wie die am Uranglase beobachtete (besser nach Filtration des sich ausscheidenden Alaunes wahrzunehmen), während seine Farbe im durchscheinenden Lichte unverändert blieb. Die

durch Alaun wach gerufene Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben; wohl aber durch Natron- oder Kalilösung, welche bis zur Wiederauflösung des entstandenen Thonerdehydrates zugesetzt wurden.

Wie Alaun wirkten auch salzsaure, essigsaure und schwefelsaure Thonerde.

2) Beim Schütteln des Extractpulvers mit Aether entstund ebenfalls ein im reflectirten Lichte grün fluorescirender Auszug, welcher durch genannte Thonerdesalze eine prachtvolle grüne Fluorescenz annahm.

3) Beim Schütteln des Extractes mit Amylalcohol entstund eine wenn verdünnt braungelbe, wenn concentrirt schön dunkelgranatrothe Flüssigkeit, welche ebenfalls fluorescirte und sich wie folgt verhielt:

a) durch Salzsäure verschwand die Fluorescenz, und kam wieder nach Neutralisation mit Ammoniak;

b) durch Zusatz von Alaunlösung wurde sie prachtvoll grün fluorescirend, ähnlich dem Uranglase; diese Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure schwächer, durch einen grossen Ueberschuss verschwand sie total, kam aber wieder durch sorgfältige Neutralisation mit Ammoniak; durch einen Ueberschuss von Natron- oder Kalilösung und von Ammoniak wurde sie aufgehoben, während die Flüssigkeit im durchscheinenden Lichte gelbbraune Farbe annahm; durch nachherige sorgfältige Neutralisation der alkalischen Basen mit Salzsäure kam die Fluorescenz wieder.

Wie die Lösung in Amylalcohol verhielt sich auch diejenige des Extractes in Methylalcohol.

Wenn man die Methyl- oder Amylalcohollösung mit Alcohol bedeutend verdünnt, so dass sie hellgelb wird und nur noch spurenweise fluorescirt, so erscheint auf Zusatz der erwähnten Thonerdesalze lebhafte schöne grüne Fluorescenz. Man braucht bloss von dem durch Alaunlösung

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Flüssigkeit grauolivengrünliche Fluorescen
nach Monaten nicht verschwand.

Erst nach Beendigung der mit der]
Kubaholzlacke und dem Kubaholze anges
kamen mir die sehr interessanten und au
sätze von H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (
practische Chemie Band 90 und 94) *übe*
das Maclurin zu Gesichte, worauf ich wie
den Körper, dieses Mal strenge nach die
ren Methode darzustellen begonnen habe,
bei zu gewinnenden ganz reinen Substanz
zustellen.

In dem in Band 94 stehenden Aufsa
genannten Experimentatoren findet sich ei
erwähnt, welche sich zwar weder auf das
das Maclurin bezieht, wohl aber hier Erwä
Die beiden Herren sagen nämlich dort vo
sie aus Morin dargestellt haben: „Characte
rothen Krystalle ist ein höchst intensiver]
ihre alcoholische Lösung zeigt, wenn ma
Alaunlösung versetzt. Besonders in gros
erscheint die Flüssigkeit dann mit der g
dem grünen Reflexe des Uranglases."

Beim mechanischen Mischen der näher
der grünen Druckfarbe, sowie bei der Dars
baholzthonerdelackes, und bei der Darstel
holzextractes möchte sich wohl schwerlich
wesshalb die von mir beobachtete Fluoresce
per nicht zugeschrieben werden kann, u
schon die Auszüge des Kubaholzes schwac
zeigen und auf Zusatz von Thonerdesalzen p
dem Uranglase ähnliche Fluorescenz anneh
fein geraspeltes Kubaholz in der Kälte mi
Methyl- oder Amylalcohol oder mit Aethe

England zeigt hingegen eine auffallende Gleichförmigkeit, welche auf ein gemeinsames Meer, aus welchem diese Bildungen sich abgelagert haben, hinweisen. Uebersteigt man aber die Alpen, so tritt in der Lombardei und in Italien der Lias mit einer so veränderten Beschaffenheit uns entgegen, die offenbar der Verschiedenheit in der jetzigen organischen Welt des Mittelmeeres und der Nordsee an die Seite gestellt werden kann.

Wir können diese Vergleichungen noch in ältern geologischen Epochen verfolgen, wo nach der Ansicht mancher Geologen die Gleichmässigkeit eine immer grössere werden sollte. Die Verschiedenheit der Fauna der obern Trias in den östlichen Alpen und im westlichen Europa ist allgemein bekannt, welcher Ursache man auch diese Verschiedenheit zuzuschreiben geneigt sein möge. Vorzüglich pflegt man die Steinkohlenformation als Beispiel der auffallenden Gleichmässigkeit der Geschöpfe der damaligen Zeit an den verschiedenartigsten Punkten der Erde anzuführen. Es ergeben sich hier allerdings auffallende Uebereinstimmungen, welche auf eine sehr verschiedenartige Vertheilung von Land und Meer von der jetzigen hindeuten, doch ist auch hier bei näherer Betrachtung die Gleichförmigkeit lange nicht so gross als man öfter anzunehmen geneigt ist. Man hat sich auch hier durch den allgemeinen eigenthümlichen Charakter der Steinkohlenpflanzen verleiten lassen, eine Uebereinstimmung der Arten anzunehmen, wo öfter bloss eine Analogie stattfindet. Göppert hat unter den Steinkohlenpflanzen des Altai, deren genaue geologische Stellung allerdings noch einigem Zweifel unterliegen mag, keine einzige Art der europäischen fossilen Pflanzen aufzufinden vermocht. In den noch ältern paläozoischen Formationen tritt dieselbe Erscheinung hervor. Die devonischen und silurischen Ablagerungen von Nord-Amerika zeigen allerdings 'e grosse Analogie mit den entsprechenden europäischen,

doch hat man bei näherer Kenntniss der Fauna manche Arten als verschieden erkannt, die man früher auf den ersten Anblick zu identifiziren geneigt war. Hat man ja auch bei der ersten Bekanntwerdung der lebenden nordamerikanischen Geschöpfe Uebereinstimmungen mit europäischen zu erkennen geglaubt, die sich später nur als Aehnlichkeiten ausgewiesen haben. Hingegen tritt schon in diesen frühen geologischen Zeiten die auffallende Thatsache hervor, dass Barrande unter den zahlreichen Arten der silurischen Fauna von Böhmen, deren Kenntniss wir ihm verdanken, keine einzige Art auffinden konnte, welche sich in dem Silurgebirge von Norwegen, England oder Nord-Amerika wieder findet. Auch hier also wieder Ueberstimmung des allgemeinen Charakters, aber keine Uebereinstimmung der Arten, in zum Theil geographisch nahe gelegenen Gegenden.

Die Annahme der allgemeinen Gültigkeit der hauptsächlichsten der Zeit nach auf einander folgenden geologischen Abtheilungen, oder der sogenannten Formationen, findet eine hauptsächliche Stütze darin, dass sich dieselbe bei dem Fortschreiten unseres geologischen Wissens immer schärfer und bestimmter herausgestellt hat. Es hat sich vielfach nachweisen lassen, dass die Stellung von Bildungen in der geologischen Altersfolge, die man denselben anfänglich bloss aus paläontologischen Gründen angewiesen hatte, die richtige war, als später eine Nachweisung des stratigraphischen Zusammenhangs mit bereits bekannten Bildungen möglich wurde. Formationen in entfernten Gegenden, deren Bestimmung bloss durch die eingeschlossenen Versteinerungen geschehen war, nehmen dieselbe gegenseitige stratigraphische Stellung ein, wie die entsprechenden in den geologisch genauer bekannten Ländern. Anscheinende Ausnahmen von der allgemeinen Regel, wie man sie z. B. früher in den Alpen anzunehmen geneigt war, haben sich bei fortschreitender Untersuchung als unbegründet er-

III. Darstellung aus dem Kubaholze.

Das Kubaholz ist die beste Sorte Gelbholz des Färbermaulbeerbaumes, morus tinctoria. Das zu meinen Versuchen angewandte war fein geraspeltes aus der Farbholzmühle und Extractfabrike des Herrn R. Geigy in Kleinbasel. Es wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgekocht als sich noch etwas darin löste; die filtrirten Auszüge wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand, das feste Extract, zeigte folgendes Verhalten:

1) Das rothbraune Pulver wurde mit kochendem Alcohol digerirt; der filtrirte Auszug war im durchscheinenden Lichte dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Diese Fluorescenz war jedoch nicht so schön wie die am Auszuge der Druckfarbe und des Kubaholzlacks beobachtete; sie verschwand durch Zusatz von Salzsäure und kam nach sorgfältiger Neutralisation der Säure wieder zum Vorscheine.

Nachdem das Extract nochmals mit kochendem Alcohole erschöpft war, welcher sich weit heller und weit weniger fluorescirend färbte, wurde der ungelöst gebliebene Rückstand mit Alcohol und etwas Salzsäure digerirt, wodurch er schon in der Kälte, schneller in der Wärme fast ganz aufgelöst wurde. Diese stark saure Flüssigkeit fluorescirte nur spurenweise bei gelbbrauner Farbe im durchscheinenden Lichte; die Fluorescenz erschien aber nach Neutralisation mit Ammoniak.

Der mit noch mehr Alcohol versetzte stark verdünnte gelbbraune und nur spurenweise fluorescirende Auszug erhielt durch Alaunlösung prachtvolle grüne Fluorescenz wie die am Uranglase beobachtete (besser nach Filtration des sich ausscheidenden Alaunes wahrzunehmen), während seine Farbe im durchscheinenden Lichte unverändert blieb. Die

durch Alaun wach gerufene Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben; wohl aber durch Natron- oder Kalilösung, welche bis zur Wiederauflösung des entstandenen Thonerdehydrates zugesetzt wurden.

Wie Alaun wirkten auch salzsaure, essigsaure und schwefelsaure Thonerde.

2) Beim Schütteln des Extractpulvers mit Aether entstund ebenfalls ein im reflectirten Lichte grün fluorescirender Auszug, welcher durch genannte Thonerdesalze eine prachtvolle grüne Fluorescenz annahm.

3) Beim Schütteln des Extractes mit Amylalcohol entstund eine wenn verdünnt braungelbe, wenn concentrirt schön dunkelgranatrothe Flüssigkeit, welche ebenfalls fluorescirte und sich wie folgt verhielt:

a) durch Salzsäure verschwand die Fluorescenz, und kam wieder nach Neutralisation mit Ammoniak;

b) durch Zusatz von Alaunlösung wurde sie prachtvoll grün fluorescirend, ähnlich dem Uranglase; diese Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure schwächer, durch einen grossen Ueberschuss verschwand sie total, kam aber wieder durch sorgfältige Neutralisation mit Ammoniak; durch einen Ueberschuss von Natron- oder Kalilösung und von Ammoniak wurde sie aufgehoben, während die Flüssigkeit im durchscheinenden Lichte gelbbraune Farbe annahm; durch nachherige sorgfältige Neutralisation der alkalischen Basen mit Salzsäure kam die Fluorescenz wieder.

Wie die Lösung in Amylalcohol verhielt sich auch diejenige des Extractes in Methylalcohol.

Wenn man die Methyl- oder Amylalcohollösung mit Alcohol bedeutend verdünnt, so dass sie hellgelb wird und nur noch spurenweise fluorescirt, so erscheint auf Zusatz der erwähnten Thonerdesalze lebhafte schöne grüne Fluorescenz. Man braucht bloss von dem durch Alaunlösung

entstehenden Alaunniederschlage abzufiltriren, um eine prächtig grün fluorescirende Lösung zu Versuchen zu besitzen. Selbst beim Hineinwerfen von fester salzsaurer Thonerde in die Extractlösung nimmt diese die Fluorescenz an.

4) Der wässerige Auszug des Extractes fluorescirte nicht, nahm aber auf Zusatz von Alaunlösung schöne grüne Fluorescenz an, während er im durchscheinenden Lichte heller, respect. goldgelb, wurde. Gleichzeitiger Zusatz von Alcohol erhöht die Intensität und Schönheit der Fluorescenz.

Im Kubaholze finden sich hauptsächlich zwei Stoffe, welche von ganz besonderem Interesse sind, die Moringerbsäure oder das Maclurin, wie sie *Hlasiwetz* und *Pfaundler* genannt haben, und das Morin. Ich musste natürlich meine Aufmerksamkeit auf diese beiden Körper lenken und stellte sie nach der in Ch. Gerhardt's Lehrbuche der organischen Chemie beschriebenen Methode dar. Schon in Gerhardt findet sich angegeben, dass die concentrirte ätherische Lösung der Moringerbsäure im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich sei. Von prachtvoller Fluorescenz wie die hier beschriebene ist aber dort keine Rede. Ich habe nun die nach Gerhardt's Vorschrift dargestellte Moringerbsäure mehrmals aus ihrer wässerigen Lösung umcristallisirt. Schon ihre Lösung in Methylalcohol fand ich grün fluorescirend; die Fluorescenz wird prachtvoll durch Zusatz von Alaunlösung; durch Silbernitratlösung und einige Tropfen Ammoniak wurde die Lösung beim Kochen dunkler und sehr stark graubräunlich fluorescirend, selbst bei starker Verdünnung. Die alcoholischen und ätherischen Lösungen des Morin fluorescirten nicht, wohl aber zeigte sich in dessen alcoholischer Lösung durch Silbernitratlösung Reduction und in der vom Silber abfiltrirten

Flüssigkeit grauolivengrünliche Fluorescenz, welche selbst nach Monaten nicht verschwand.

Erst nach Beendigung der mit der Druckfarbe, dem Kubaholzlacke und dem Kubaholze angestellten Versuche kamen mir die sehr interessanten und ausführlichen Aufsätze von H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (siehe Journal für practische Chemie Band 90 und 94) *über das Morin und das Maclurin* zu Gesichte, worauf ich wiederum diese beiden Körper, dieses Mal strenge nach dieser beiden Herren Methode darzustellen begonnen habe, um mit den dabei zu gewinnenden ganz reinen Substanzen Versuche anzustellen.

In dem in Band 94 stehenden Aufsatze der beiden genannten Experimentatoren findet sich eine Beobachtung erwähnt, welche sich zwar weder auf das Morin noch auf das Maclurin bezieht, wohl aber hier Erwähnung verdient. Die beiden Herren sagen nämlich dort vom Isomorin, das sie aus Morin dargestellt haben: „Characteristisch für diese rothen Krystalle ist ein höchst intensiver Dichroismus, den ihre alcoholische Lösung zeigt, wenn man sie mit etwas Alaunlösung versetzt. Besonders in grosser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit dann mit der gelben Farbe und dem grünen Reflexe des Uranglases.“

Beim mechanischen Mischen der näheren Bestandtheile der grünen Druckfarbe, sowie bei der Darstellung des Kubaholzthonerdelackes, und bei der Darstellung des Kubaholzextractes möchte sich wohl schwerlich Isomorin bilden, wesshalb die von mir beobachtete Fluorescenz diesem Körper nicht zugeschrieben werden kann, um so mehr als schon die Auszüge des Kubaholzes schwache Fluorescenz zeigen und auf Zusatz von Thonerdesalzen prachtvolle grüne dem Uranglase ähnliche Fluorescenz annehmen. Wenn man fein geraspeltes Kubaholz in der Kälte mit Aethyl- oder Methyl- oder Amylalcohol oder mit Aether schüttelt, so

zeigen die gelb gefärbten Auszüge schwache grüne Fluorescenz; setzt man hierauf essigsaure oder salzsaure oder schwefelsaure Thonerde oder Alaunlösung zu, so erscheint sofort die oben besprochene prachtvolle grüne Fluorescenz.

Ich begnüge mich für dieses Mal damit ein Mittel an die Hand gegeben zu haben, um sich in wenigen Minuten eine stark fluorescirende Flüssigkeit verschaffen zu können. Nähere Mittheilungen über die Fluorescenz der chemisch reinen eigentlich wirksamen Substanz werde ich in kurzer Zeit mitzutheilen im Stande sein. Bis dahin haben mich andere Arbeiten an der weiteren Ausführung der vorliegenden verhindert.

Ich schliesse mit der Bemerkung, dass nach Versuchen, welche Herr Hofrath Prof. *Müller* in Freiburg i. B. angestellt hat „wenn man das Spectrum durch die in einem Glastroge enthaltene Flüssigkeit auffängt, die Frauenhofer'schen Linien von F bis gegen N hin mit einer Schärfe sich zeigen, wie bei keiner andern Flüssigkeit, namentlich auch viel schärfer als beim Uranglase, was wohl vorzugsweise daher rühren mag, dass die ganze Fluorescenzwirkung auf die äusserste Oberfläche concentrirt ist, so dass sie nirgends auch nur $^1/_2$ Millimeter tief in die Flüssigkeit eindringt. (Sitzung der basler. Naturforscheuden Gesellschaft am 19. Juni 1867.)

GEOLOGIE.

Ueber die paläontologische Bestimmung der Formationen.

Von Prof. PETER MERIAN.

(Den 19. Dezember 1866.)

Wenn man an einem gegebenen Punkte in die Erdrinde sich vertieft, so nimmt man bekanntlich die Erscheinung wahr, dass die eingeschlossenen Versteinerungen, oder, mit andern Worten, die organischen Wesen, welche zu irgend einer geologischen Zeit die Erde belebt haben, um so mehr von den Geschöpfen der Jetztzeit abweichen, je älter sie sind. Arten und Gattungen verschwinden allmählig, und andere organische Wesen nehmen deren Stelle ein, so dass, wie das geologische Niveau sich ändert, eine Reihe verschiedenartiger organischer Schöpfungen auf einander folgt. Es hat das zur Unterscheidung verschiedenartiger über einander folgender, sogenannter geologischer Formationen Veranlassung gegeben, die mehr oder minder scharf von einander gesondert erscheinen.

Begeben wir uns an einen andern, von dem ersten geographisch etwas entfernten Punkt der Erde, so nehmen wir eine übereinstimmende Erscheinung wahr. Die jetzt an der Oberfläche lebenden Wesen gehören zwar theilweise an-

England zeigt hingegen eine auffallende Gleichförmigkeit, welche auf ein gemeinsames Meer, aus welchem diese Bildungen sich abgelagert haben, hinweisen. Uebersteigt man aber die Alpen, so tritt in der Lombardei und in Italien der Lias mit einer so veränderten Beschaffenheit uns entgegen, die offenbar der Verschiedenheit in der jetzigen organischen Welt des Mittelmeeres und der Nordsee an die Seite gestellt werden kann.

Wir können diese Vergleichungen noch in ältern geologischen Epochen verfolgen, wo nach der Ansicht mancher Geologen die Gleichmässigkeit eine immer grössere werden sollte. Die Verschiedenheit der Fauna der obern Trias in den östlichen Alpen und im westlichen Europa ist allgemein bekannt, welcher Ursache man auch diese Verschiedenheit zuzuschreiben geneigt sein möge. Vorzüglich pflegt man die Steinkohlenformation als Beispiel der auffallenden Gleichmässigkeit der Geschöpfe der damaligen Zeit an den verschiedenartigsten Punkten der Erde anzuführen. Es ergeben sich hier allerdings auffallende Uebereinstimmungen, welche auf eine sehr verschiedenartige Vertheilung von Land und Meer von der jetzigen hindeuten, doch ist auch hier bei näherer Betrachtung die Gleichförmigkeit lange nicht so gross als man öfter anzunehmen geneigt ist. Man hat sich auch hier durch den allgemeinen eigenthümlichen Charakter der Steinkohlenpflanzen verleiten lassen, eine Uebereinstimmung der Arten anzunehmen, wo öfter bloss eine Analogie stattfindet. Göppert hat unter den Steinkohlenpflanzen des Altai, deren genaue geologische Stellung allerdings noch einigem Zweifel unterliegen mag, keine einzige Art der europäischen fossilen Pflanzen aufzufinden vermocht. In den noch ältern paläozoischen Formationen tritt dieselbe Erscheinung hervor. Die devonischen und silurischen Ablagerungen von Nord-Amerika zeigen allerdings eine grosse Analogie mit den entsprechenden europäischen,

doch hat man bei näherer Kenntniss der Fauna manche Arten als verschieden erkannt, die man früher auf den ersten Anblick zu identifiziren geneigt war. Hat man ja auch bei der ersten Bekanntwerdung der lebenden nordamerikanischen Geschöpfe Uebereinstimmungen mit europäischen zu erkennen geglaubt, die sich später nur als Aehnlichkeiten ausgewiesen haben. Hingegen tritt schon in diesen frühen geologischen Zeiten die auffallende Thatsache hervor, dass Barrande unter den zahlreichen Arten der silurischen Fauna von Böhmen, deren Kenntniss wir ihm verdanken, keine einzige Art auffinden konnte, welche sich in dem Silurgebirge von Norwegen, England oder Nord-Amerika wieder findet. Auch hier also wieder Ueberstimmung des allgemeinen Charakters, aber keine Uebereinstimmung der Arten, in zum Theil geographisch nahe gelegenen Gegenden.

Die Annahme der allgemeinen Gültigkeit der hauptsächlichsten der Zeit nach auf einander folgenden geologischen Abtheilungen, oder der sogenannten Formationen, findet eine hauptsächliche Stütze darin, dass sich dieselbe bei dem Fortschreiten unseres geologischen Wissens immer schärfer und bestimmter herausgestellt hat. Es hat sich vielfach nachweisen lassen, dass die Stellung von Bildungen in der geologischen Altersfolge, die man denselben anfänglich bloss aus paläontologischen Gründen angewiesen hatte, die richtige war, als später eine Nachweisung des stratigraphischen Zusammenhangs mit bereits bekannten Bildungen möglich wurde. Formationen in entfernten Gegenden, deren Bestimmung bloss durch die eingeschlossenen Versteinerungen geschehen war, nehmen dieselbe gegenseitige stratigraphische Stellung ein, wie die entsprechenden in den geologisch genauer bekannten Ländern. Anscheinende Ausnahmen von der allgemeinen Regel, wie man sie z. B. früher in den Alpen anzunehmen geneigt war, haben sich bei fortschreitender Untersuchung als unbegründet er-

zeigt, und die Wahrscheinlichkeit ist gross, dass andere angebliche Ausnahmen, welche man hin und wieder nachzuweisen versucht, auf ähnliche Weise schwinden werden.

Man hat jedoch, meist aus theoretischen Gründen, Einwendungen gegen die Zulässigkeit der paläontologischen Bestimmung der Formationen erhoben. Eine solche steht im Zusammenhang mit der Annahme eines frühern viel wärmern Zustandes der Erde. Wenn nach dieser Annahme die Erde früher in einem feuerflüssigen Zustande sich befunden, und allmählig erst sich abgekühlt hat, so konnte sie erst bei einem fortgeschrittenen Grade der Abkühlung die Wohnstätte organischer Wesen werden. Da die Abkühlung an den Polen am grössten sein musste, so müssten die Polargegenden zuerst bevölkert worden sein und später erst allmählig die übrigen Gegenden der Erde. Wenn man nun annimmt, dass es hauptsächlich die Temperatur ist, welche die Beschaffenheit der organischen Wesen bedingt, so könnte z. B. in der gemässigten Zone eine silurische Fauna zur Entwicklung gekommen sein, während in den Polargegenden durch die bereits weiter fortgeschrittene Abkühlung, die früher bestandene silurische Fauna sich bereits in eine devonische umgewandelt hatte, so dass also das Silurgebirge der gemässigten Zone, mit dem devonischen Gebirge und nicht mit dem silurischen des Nordens gleichzeitig bestanden hätte, und so fort in den spätern geologischen Zeiten. Das Eocängebirge der südlichen Breiten könnte beispielsweise im Alter dem Miocängebirge der nördlichern Gegenden entsprechen.

Es lässt sich allerdings nicht läugnen, dass in unsern geologischen Bildungen, wenigstens in denjenigen, deren organische Geschöpfe genau genug bekannt sind, um eine genauere Vergleichung mit den jetzt lebenden zuzulassen, eine Analogie hervortritt mit den wärmern Zonen, die in unsern Gegenden auf eine höhere frühere Temperatur schliessen lässt, und zwar in höherm Grade, je weiter die geologischen

Zeiträume zurückgehen. So scheint sich herauszustellen, dass in der Schweiz und in Mitteleuropa zur Miocänzeit eine Temperatur geherrscht hat, die ungefähr der gegenwärtigen in der Mittelmeerzone entspricht, zur Eocänzeit eine solche der jetzigen heissen Zone. Es beruhen aber diese Zusammenstellungen bloss auf gewissen Analogien und keineswegs auf vollständiger Uebereinstimmung der organischen Formen Die Flora und Fauna unserer Miocänzeit hat allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen der jetzigen Mittelmeerzone, ist aber keineswegs damit identisch. Eben so wenig ist das der Fall mit den Geschöpfen unserer Eocänzeit, wenn wir sie mit denjenigen der jetzigen heissen Zone zusammenhalten. Offenbar müssen also bei der allmähligen Umgestaltung der geologischen Faunen und Floren, ausser der Veränderung der Temperatur, noch andere Faktoren mitwirken, die ihnen jeweilen einen von ihrem Alter abhängigen eigenthümlichen Charakter ertheilen.

Wenn wir in der Fauna der Jetztzeit die Gegenwart des Menschen als das bezeichnende Merkmal erkennen, so tritt uns in der unmittelbar vorhergehenden Periode, in der sogenannten Diluvialzeit, als ein solches die auffallende Grösse einer Anzahl von Säugethierformen entgegen. Wir brauchen hier nicht darauf einzutreten, inwiefern diese frühere Fauna mehr oder minder scharf von der jetzigen getrennt ist, oder nur allmählig in dieselbe übergeht, das bezeichnete Merkmal stellt sich aber, soweit unsere Kenntnisse reichen, über die ganze Erde dar. So finden wir diese auffallend grossen Diluvial-Säugethiere in Europa, in Sibirien, in Indien, in Nord- und Süd-Amerika, ja selbst in dem durch die Beschaffenheit seiner jetzt lebenden Fauna sonst so eigenthümlichen Neu-Holland. Die untergegangenen Arten der Riesenvögel von Neu-Seeland sind mit dieser Erscheinung im Einklang. Wir haben also hier einen allgemeinen Charakter der Fauna, der Diluvialzeit, der ganz unabhängig ist

von der verschiedenen Temperatur der verschiedenen Erdzonen und der sonst so verschiedenartigen Beschaffenheit ihrer Thierwelt.

Auf ähnliche Weise können, wenn wir zu ältern Formationen uns wenden, die Ammoniten und Belemniten der Kreide und des Jura, die Sigillarien der Steinkohlenflora, die Trilobiten der devonischen und silurischen Gebilde, als charakteristische Merkmale der entsprechenden geologischen Epochen angesehen werden, die vielleicht nur in entfernterer Abhängigkeit stehen, von den Temperaturen, die gleichzeitig in den verschiedenen Zonen der Erde geherrscht haben mögen.

Eine fernere Einwendung gegen die Allgemeingültigkeit der paläontologisch bestimmten Formationen hat man von der geographischen Wanderung der Faunen und Floren herzuleiten versucht. Die Fauna und Flora eines gegebenen Meeres oder Landes sucht sich über die angrenzenden Erdtheile auszubreiten. Diese Verbreitung wird begünstigt und veranlasst durch Veränderung der Temperatur, und durch eine veränderte Vertheilung von Festland und Meer, welche durch erfolgende Hebungen und Senkungen des Erdbodens entstehen. Sie erfordert aber jedenfalls Zeit, und eine sehr lange Zeit, wenn die Gegenden, nach welchen die Ausbreitung stattfindet, von dem ursprünglichen Vaterlande der wandernden Arten sehr entfernt liegen. Gewisse Geschöpfe könnten daher an einem gegebenen Punkte der Erde einer gegebenen geologischen Formation eigenthümlich sein und zur Bezeichnung ihres geologischen Charakters dienen, die nach einer Wanderung, die vielleicht erst im Verfolg einer langen geologischen Epoche zu Stande gekommen ist, erst an einem entfernten Punkte auftreten und nunmehr zur Charakterisirung der dortigen geologischen Gebilde beitragen. Die Uebereinstimmung gegebener Thiere und Pflanzen an zwei geographisch entlegenen Punkten würde daher in die-

sem Falle nicht auf eine Gleichzeitigkeit der Ablagerung der Gebilde, denen sie angehören, hindeuten, sondern gegentheils auf eine Ungleichzeitigkeit der Bildungen. Als erläuterndes Beispiel liesse sich anführen, dass wenn die Trigonien unserer Jura- und Kreide-Formationen auf eine Wanderung nach unsern Antipoden sich begeben haben, und nunmehr seit der Tertiärzeit bei uns verschwunden sind, dagegen in den Tertiärschichten und der lebenden Fauna von Australien auftreten, ihr Vorkommen in den beiden entlegenen Gegenden auf geologisch sehr verschiedene Gebilde hinweist. Man müsste dabei freilich annehmen, dass wie die Geschöpfe, welche in einer gegebenen Gegend einheimisch bleiben in der Folge der geologischen Zeiten eine immer weiter gehende Umgestaltung erleiden, auch jene Trigonien bei ihrer langen Wanderung umgestaltet worden sind, denn die australischen Trigonien gehören ganz verschiedenen Arten an, von denjenigen unserer Kreide und unseres Jura.

Es ist wohl durch hinreichende Beobachtungen nachgewiesene Thatsache, dass Wanderungen der angedeuteten Art von einzelnen Arten, von einer Gemeinschaft von Arten, ja von ganzen Faunen und Floren stattfinden. Die Gesammtbeschaffenheit der organischen Geschöpfe einer gegebenen Bildung muss durch solche Einwanderungen verändert werden, ob aber der paläontologische Charakter einer gegebenen Formation dadurch auf eine Weise verändert werden kann, dass dieselbe einer Formation aus einer andern geologischen Formation ähnlich wird, muss hauptsächlich von der verhältnissmässigen Schnelligkeit abhängen, mit welcher die Aenderungen der Arten durch Einwanderung oder durch die allmählige Umwandlung der Faunen und Floren an einem gegebenen Punkte im Verlaufe der geologischen Zeiträume erfolgt. Sollten die Umwandlungen der letztern Art ungleich grössere Zeiträume erfordern, als die geographischen, wenn auch sehr lange Zeiträume erhei-

schenden Einwanderungen, so können die letztern nur einen untergeordneten Einfluss auf den eigenthümlichen organischen Charakter einer gegebenen geologischen Zeit ausüben. Wenn vollends dieser Charakter eines bestimmten geologischen Zeitraums nicht bloss ein lokaler, sondern ein für die ganze Erde gültiger ist, so müsste derselbe sich auch den wandernden Arten, während der langen Zeit ihrer geographischen Ortsveränderung sich auf mehr oder minder deutliche Weise einprägen. Es ist klar, dass nur die Fortschritte sorgfältiger geologischer Forschungen über solche Fragen eine Entscheidung herbeizuführen im Stande sind, und dass vergleichende Untersuchungen über die verhältnissmässigen Fortschritte der geographischen Wanderungen der Arten und der mit der Zeit eintretenden Umänderungen der Faunen und Floren zu den schwierigern gehören. Wir müssen daher erst von einer kommenden Zeit erwarten, darüber auf genügende Weise belehrt zu werden.

Einen Beitrag zur Lösung der Frage geben indess die gründlichen Untersuchungen von Professor Suess über die österreichischen Tertiärbildungen an die Hand (Sitzungsberichte der Wiener Akademie. LIV Juliheft 1866). Ueber die bekannte, so genau durchforschte und beschriebene Wiener Tertiärbildung legt sich ein neues marinisches Gebilde, von Suess als *sarmatische Stufe* bezeichnet. Dasselbe erreicht bei Wien sein westliches Ende und erstreckt sich mit verhältnissmässig geringer Breite in westöstlicher Richtung durch Ungarn, die Donauländer, das südliche Russland, das Kaspische Meer bis zum aralischen See in die Steppenregion Vorder-Asiens. So weit ist die Erstreckung durch zusammenhängende Beobachtungen nachgewiesen, höchst wahrscheinlich steht es aber noch weiter gegen Osten mit dem nördlichen asiatischen Meere im Zusammenhang. Die organischen Wesen, welche diese sarmatische Stufe in der Gegend von Wien umschliesst, gehören drei Gruppen an: einer

Land- und Süsswasserfauna, übereinstimm
des unmittelbar unterliegenden Tertiärgel
verarmten Ueberreste der frühern reicher
einer neuen aus östlichen Gegenden einge
fauna. Gegen Osten verlieren sich die
standtheile und der dritte, die eigenthün
Fauna, herrscht allein. Es ist diese Faun
der frühern marinischen eine ärmliche, u
bar einen nordischen Charakter.

Die sarmatische Stufe wird längs
bedeckt von Süsswasserbildungen, welch
sich wiederum bedeckt zeigen von Meere
mittelmeerischem Gepräge. Dem Alter na
fähr übereinstimmen mit Oeningen, jede
als der Dinotheriensand. Die eigenthümli
Conchylien gehören sämmtlch erloschene

Bekanntlich trägt die ältere reiche mari
von Wien bereits einen mittelmeerischen
schreibt Hörnes aus Steinabrunn, Nik
berg zusammen 395 Arten mariner Gastero
81, also 20½ Procent lebender mittelmee
und aus dem Tegel von Möllersdorf, Bade
Arten, unter welchen sich 58 oder 23 Pr
der Arten befinden. Durch eingetretene S
lichen Russland wurde die Abtrennung de
länder von dem frühern Mittelmeer bewe
Gewässer des nördlichen Asiens breitet
Gebiet des Aral bis über Wien hinaus. I
Fauna folgte diesen Gewässern und ersetz
schiedene frühere. Als jedoch durch späte
der Zutritt des nordischen Meeres wie
worden, und die sarmatische Fauna versc
in den jüngern Tertiärschichten von Griech
wo der Zusammenhang mit dem damalige

dern Arten und Gattungen an, auch in den tiefern Schichten treten theilweise verschiedene Geschöpfe auf, von jenen des entsprechenden geologischen Niveau des ersten Punktes, doch ein gewisser allgemeiner Charakter hebt sich hervor, so dass dieselben Reihenfolge der geologischen Formationen sich dennoch erkennen lässt. Ja, wenn wir zu einem geographisch ganz entfernten Punkte der Erdoberfläche gelangen, wo die lebenden Wesen der Oberfläche gänzlich verschieden von denjenigen des ersten Punktes sind, so bietet sich dieselbe Erscheinung dar. Die in tieferm geologischen Niveau auftretenden organischen Geschöpfe sind zwar auch ganz oder theilweise verschieden von den in entsprechendem Niveau an den erstern Punkten beobachteten, sie tragen aber dennoch ein mit denselben übereinstimmendes Gepräge, so dass die verschiedenen mit einander übereinstimmenden geologischen Horizonte sich dennoch erkennen lassen, wenn auch der stratigraphische Zusammenhang derselben sich nicht mehr durch unmittelbare Beobachtung sollte verfolgen lassen. Es hat das Veranlassung gegeben, den verschiedenen geologischen Formationen nicht bloss eine mehr oder minder lokale Geltung zuzuschreiben, sondern deren Abtheilungen als für die ganze Erde gültig anzuerkennen, welche durch eine gewisse übereinstimmende Beschaffenheit der in ihnen eingeschlossenen Ueberreste der organischen Wesen sich ausdrückt. So erkennen wir, um nur ein Beispiel unter vielen anzuführen, Kreide, Jura, Trias, Steinkohlenformation und devonische und silurische Schichten, die wir in Europa unterscheiden, wiederum in Nord-Amerika.

Die lebende Schöpfung zeigt bekanntlich eine grosse Verschiedenheit, je nach der verschiedenen geographischen Lage. Man hat behauptet, dass diese Verschiedenheit der Geschöpfe in gleichzeitigen geologischen Bildungen in der Reihe der Formationen erst mit dem Tertiärgebirge hervor-

trete, und dass in frühern geologischen Epochen eine weit grössere Gleichmässigkeit der organischen Wesen über die ganze Erde geherrscht habe. Diese einmal aufgestellte Behauptung, welche man mit gewissen geologischen Theorien in Verbindung zu bringen versucht hat, wird in den Lehrbüchern immer und immer wiederholt, doch rechtfertigt sie sich bei näherer Betrachtung auf keine Weise. Um zunächst unter dem Tertiärgebirge mit der Kreide anzufangen, so zeigt die Kreide des südlichen Frankreichs und der Umgebungen des Mittelmeers, mit der grossen Zahl für sie so bezeichnenden Rudisten, von der Kreide des nördlichen Frankreichs und Englands in ihren eingeschlossenen Versteinerungen, eine wenigstens eben so grosse Verschiedenheit, als jetzt zwischen der organischen Bevölkerung des Mittelmeeres und der Nordsee bestehen mag. Ebenso weichen die organischen Ueberreste der Kreide an der Ostküste von Nord-Amerika von denjenigen der Kreide der Nordseegegenden wenigstens eben so weit von einander ab, als die gegenwärtig an der amerikanischen und europäischen Küste des atlantischen Ozeans lebenden Seethiere. Man hat sich verleiten lassen eine Gleichmässigkeit zu erkennen, weil uns eben in den Geschöpfen der Kreideperiode ein gewisser allgemeiner, gemeinsamer Charakter, abweichend von demjenigen der Schöpfung der Tertiärformation und der gegenwärtigen Zeit entgegentritt; bei näherer Untersuchung zeigen sich aber zwischen den einzelnen Wesen eben so grosse Verschiedenheiten, wie in der Jetztzeit. Der obere Jura zeigt inner kurzen geographischen Entfernungen in den genauer untersuchten europäischen Ländern so grosse Verschiedenheiten, dass er sich zu ähnlichen Vergleichungen weniger eignet, da in dieser Erdperiode sehr verschiedenartige Zustände schon in den europäischen Meeren müssen bestanden haben. Der sogenannte Bajocien und der Lias von Deutschland, von dem nördlichen Frankreich und von

England zeigt hingegen eine auffallende Gleichförmigkeit, welche auf ein gemeinsames Meer, aus welchem diese Bildungen sich abgelagert haben, hinweisen. Uebersteigt man aber die Alpen, so tritt in der Lombardei und in Italien der Lias mit einer so veränderten Beschaffenheit uns entgegen, die offenbar der Verschiedenheit in der jetzigen organischen Welt des Mittelmeeres und der Nordsee an die Seite gestellt werden kann.

Wir können diese Vergleichungen noch in ältern geologischen Epochen verfolgen, wo nach der Ansicht mancher Geologen die Gleichmässigkeit eine immer grössere werden sollte. Die Verschiedenheit der Fauna der obern Trias in den östlichen Alpen und im westlichen Europa ist allgemein bekannt, welcher Ursache man auch diese Verschiedenheit zuzuschreiben geneigt sein möge. Vorzüglich pflegt man die Steinkohlenformation als Beispiel der auffallenden Gleichmässigkeit der Geschöpfe der damaligen Zeit an den verschiedenartigsten Punkten der Erde anzuführen. Es ergeben sich hier allerdings auffallende Uebereinstimmungen, welche auf eine sehr verschiedenartige Vertheilung von Land und Meer von der jetzigen hindeuten, doch ist auch hier bei näherer Betrachtung die Gleichförmigkeit lange nicht so gross als man öfter anzunehmen geneigt ist. Man hat sich auch hier durch den allgemeinen eigenthümlichen Charakter der Steinkohlenpflanzen verleiten lassen, eine Uebereinstimmung der Arten anzunehmen, wo öfter bloss eine Analogie stattfindet. Göppert hat unter den Steinkohlenpflanzen des Altai, deren genaue geologische Stellung allerdings noch einigem Zweifel unterliegen mag, keine einzige Art der europäischen fossilen Pflanzen aufzufinden vermocht. In den noch ältern paläozoischen Formationen tritt dieselbe Erscheinung hervor. Die devonischen und silurischen Ablagerungen von Nord-Amerika zeigen allerdings eine grosse Analogie mit den entsprechenden europäischen,

doch hat man bei näherer Kenntniss der Fauna manche Arten als verschieden erkannt, die man früher auf den ersten Anblick zu identifiziren geneigt war. Hat man ja auch bei der ersten Bekanntwerdung der lebenden nordamerikanischen Geschöpfe Uebereinstimmungen mit europäischen zu erkennen geglaubt, die sich später nur als Aehnlichkeiten ausgewiesen haben. Hingegen tritt schon in diesen frühen geologischen Zeiten die auffallende Thatsache hervor, dass Barrande unter den zahlreichen Arten der silurischen Fauna von Böhmen, deren Kenntniss wir ihm verdanken, keine einzige Art auffinden konnte, welche sich in dem Silurgebirge von Norwegen, England oder Nord-Amerika wieder findet. Auch hier also wieder Ueberstimmung des allgemeinen Charakters, aber keine Uebereinstimmung der Arten, in zum Theil geographisch nahe gelegenen Gegenden.

Die Annahme der allgemeinen Gültigkeit der hauptsächlichsten der Zeit nach auf einander folgenden geologischen Abtheilungen, oder der sogenannten Formationen, findet eine hauptsächliche Stütze darin, dass sich dieselbe bei dem Fortschreiten unseres geologischen Wissens immer schärfer und bestimmter herausgestellt hat. Es hat sich vielfach nachweisen lassen, dass die Stellung von Bildungen in der geologischen Altersfolge, die man denselben anfänglich bloss aus paläontologischen Gründen angewiesen hatte, die richtige war, als später eine Nachweisung des stratigraphischen Zusammenhangs mit bereits bekannten Bildungen möglich wurde. Formationen in entfernten Gegenden, deren Bestimmung bloss durch die eingeschlossenen Versteinerungen geschehen war, nehmen dieselbe gegenseitige stratigraphische Stellung ein, wie die entsprechenden in den geologisch genauer bekannten Ländern. Anscheinende Ausnahmen von der allgemeinen Regel, wie man sie z. B. früher in den Alpen anzunehmen geneigt war, haben sich bei fortschreitender Untersuchung als unbegründet er-

über der Dôle gesehen wurde, lassen darauf schliessen, dass die Projection der Bahn der Feuerkugel etwa von 0° 5' östlich von Paris und 51° nördliche Breite (Gegend von Dünkirchen) bis 1° 25' östlich von Paris und 50° 10' nördliche Breite (Gegend zwischen Cambrai und Avesnes) gegangen sei. Genaue Angaben über Beobachtungen aus diesen Gegenden selbst könnten darüber sicherere Aufschlüsse geben. Die Entfernung von Basel war somit im Mittel etwa 470 Kilometer. Berechnen wir aus dieser Entfernung und dem Höhenwinkel von $12^1/_2{}^0$ mit Berücksichtigung der Krümmung der Erde die Höhe, so erhalten wir den bedeutenden Werth von 131 Kilometer. Der Höhenwinkel von 22° 30', den der Pariser Beobachter angiebt, führt zu der etwas geringern Höhe von 103 Kilometern. — Ein besonderes Interesse bot der Umstand dar, dass die Spuren, welche das Meteor auf seiner Bahn zurückliess, noch eine volle Stunde lang beobachtet werden konnten; es wurde diese Beobachtung dadurch begünstigt, dass die Erscheinung am Abend stattfand und dadurch die in so bedeutender Höhe nach Westen zu liegende Meteorwolke noch lange von der Sonne beschienen war, während es unten schon anfieng finster zu werden. — Woraus die Substanz dieser Meteorwolke bestanden, lässt sich mit Sicherheit nicht bestimmen, der Umstand jedoch, dass in einigen Meteorsteinen, wie z. B. in dem zu Orgueil im südlichen Frankreich am 14. Mai 1864 gefallenen, ziemlich bedeutende Mengen von Salmiak, Kochsalz und ähnlichen Suhstanzen gefunden wurden, lässt vermuthen, dass solche Stoffe, durch die hohe Temperatur verdampft und dann wieder verdichtet, in der Atmosphäre schwebend erhalten wurden; auch ist es möglich, dass Wasser im festen Zustande dabei eine Rolle spielte, doch müsste die Temperatur ausserordentlich niedrig sein, damit nicht die Spannkraft des Wasserdampfes dem ausserordentlich geringen Atmosphä-



rendruck einer so bedeutenden Höhe g
Umstand, dass die Meteorwolke während
Lage nur um sehr weniges änderte, is
Beweis dafür, dass dieselbe in der mit d
den Atmosphäre suspendiert war.

GEOLOGIE.

Ueber die Eisensteinlager am Fuss der Windgelle.

Von

Prof. Albr. Müller.

In dem vorigen (dritten) Hefte dieser Verhandlungen hatte ich weitere Beobachtungen über die krystallinischen Gesteine des Maderaner-, Etzli- und Fellithales mitgetheilt, darunter auch in einem besondern Abschnitt über die Eisensteinlager des mitteljurassischen Kalkgebirges am Fuss der Windgelle im Maderanerthal, die in unmittelbarem Contact über dem alten krystallinischen Schiefergebirg lagern. Es wurde dabei auch bemerkt, dass graue und grünlichgraue glänzende Thonschiefer Zwischenschichten zwischen diesen Eisensteinbänken und Kalksteinlagern bilden.

Seitdem hatte ich Gelegenheit, diese Gesteine wiederholt näher anzusehen, und fand dabei, dass auf den zwischen jenen Schiefern eingelagerten bräunlichen Ankerit-
die schon eine starke Erosion durch die Atmos-
n verrathen, tafelförmige Zwillinge von *Albitkry-*
ufsitzen, in Gesellschaft mit schmalen Streifen von

krystallinischem Quarz, der aber keine de
formen zeigt. Augenscheinlich waren bei
durch theilweise Verwittrung des eisenha
oder Ankerites aus dessen Masse heraus

Ich glaube, dass solche, noch keine
statirte Fälle, wie das Aufreten eines wa
hier also des Albites, in verhältnissmässi
zen noch wenig veränderten Schichten,
steine des mittlern (braunen) Jura mit il
gehören, verdienen bemerkt zu werden.
wird die noch viel verbreitete Ansicht, a
spathe nur in den alten metamorphiscl
sogen. Grundgebirges und der palæozois
vorkämen, mehr und mehr erschüttern.
das längst bekannte Vorkommen von Gl
Granaten und Belemniten, von unzweifel
Ursprung, an der Nufenen und andern O
und an die Feldspathe führenden Kalkst
tactlinie zwischen Gneiss und Kalk, wie
denen Stellen unserer Alpen vorkommen

Der dunkelgrüne glänzende feinschupp
cher die Ankeritparthieen einschliesst
schmale Zwischenschichten zwischen den
schen Eisensteinlagern bildet, erwies sic
tersuchung als ein wahrer *Chloritschiefer*,
zenden Magneteisenoktaedern, also ein ga
kommen, wie der Chloritschiefer des Pfit
nur dass in letzterm die Krystalle des
grösser sind.

Da hier die Umwandlung des Magn
Chloritschiefers aus einem grauen eisens
schiefer, der sonst die Zwischenschichte
Kalkstein- und Oolithlager bildet, nicht

werden kann. — wir haben die Umwandlung in den verschiedensten Stadien vor uns —, so ist wohl eine ähnliche Entstehung auch anderwärtiger Chloritschiefer zu vermuthen, deren Alter, als sedimentäres Gestein, uns noch, bei weniger deutlichen Lagerungsverhältnissen, unbekannt ist. Wir hätten also an der Windgelle *Chloritschiefer jurassischen Ursprungs*, während die, von mir in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen, dem krystallini-Schiefergebirg der benachbarten Thäler angehörigen Chloritschiefer, wie schon oben bemerkt, ohne Zweifel viel ältern Ursprunges sind, und ihre Ablagerung wahrscheinlich der palæozoischen Periode angehört.

Es wird noch viel Schwierigkeiten darbieten, die metamorphischen Schiefer der ältern von denjenigen der jüngern Sedimentärperioden zu unterscheiden, namentlich, wo keine charakteristischen Versteinerungen vorhanden sind und wo auch die Lagerungsverhältnisse keine Anhaltspunkte darbieten. So viel aber dürfen wir annehmen, dass die chemisch-krystallinische Umwandlung dieser ursprünglich sedimentären Gesteine oft erst lange Zeit nach ihrer ursprünglichen Ablagerung, oder in stärkerm Masse erst nach ihrer Hebung begonnen hat und dass bis zu ihrer Vollendung in den uns gegenwärtig vorliegenden Zustand lange Zeiträume verflossen sind. Wenn ich das Material zur chemischen Umwandlung der krystallinischen Schiefer aus der *Zersetzung* der ältern granitischen Eruptivgesteine, wie Granit, Syenit, Diorit u. s. w. herleitete, welche die Schiefer durchbrachen, und deren ausgelaugte Bestandtheile in den Schiefern entweder direct in ihrer Masse oder als Krystalle in ihren Klüften abgelagert wurden oder weitere Umsetzungen veranlassten, so schrieb ich jene Zersetzung nicht, wie von einer Seite aus Missverständniss vermuthet "urde, der noch immer fortdauernden Verwittrung von *aussen* rch die Atmosphärilien zu, sondern den aus der *Tiefe*

aufsteigenden, mit Kohlensäure und versc
stoffen beladenen, bald kalten, bald warme
äussere Verwitterung, wie sie jetzt noch v(
sich mehr nur durch Auslaugung und Verf
und zerklüfteten Gesteines und nicht durc
bildungen bemerkbar. Wir müssen Zer
Verwitterung verwechseln. Die Zersetzu
reits krystallinischen Gesteine, seien sie n
sedimentären Ursprungs, und die Umwandl
tären sind allerdings viel neueren Datu
sprüngliche Ablagerung. Die krystallini
der Schiefer und die Ausscheidung der
lisirten Mineralien in den Klüften ist g
und aus demselben Material erfolgt, das a
älterer krystallinischer Gesteine hervorg
wandlung, grossentheils die Ursache selb
Gebirges, wie ich schon früher zeigte,
in den meisten Fällen schon vollendet,
Zersetzung, durch Verwitterung, ihr Wei

Eine vorläufige Analyse des hellgrü
Minerales der grobkörnigen Protogyngneis
durch Hrn. Dr. Goppelsröder, hat neben
2,2 Eisenoxyd und 2,2 Kalkerde nur 1,
geben, ist also jedenfalls kein Talk, und
mit der Zusammensetzung mancher tal
schiefer des Maderaner- und Etzlithales.
röder wird demnächst eine zweite Analy
terial vornehmen.

CHEMIE.

Mittheilungen von C. F. S

I.

Ueber das Verhalten der Blausäure körperchen und den übrigen organisch stoffsuperoxyd katalysirenden M

Schon vor Jahren wurde von mir Blutkörperchen in einem ausgezeichneten keit besitzen, nach Art des Platins das oxyd in Wasser und gewöhnlichen Saue und da kaum daran zu zweifeln ist, dass di vermögen mit der physiologischen Wirksam Körperchen eng zusammenhängt, so sta dass, was das Eine vermindere, auch das Einige diesen Gegenstand betreffenden un vor einiger Zeit ermittelten Thatsachen s der Art zu sein, dass sie wohl von Seite und Aerzte einige Aufmerksamkeit verdie der Veröffentlichung werth sein dürften.

Das zu meinen Versuchen dienende Material war frisches entfasertes Ochsenblut mit zwei Raumtheilen reinen Wassers verdünnt, von welchem Gemisch ich kaum zu sagen brauche, dass es das Wasserstoffsuperoxyd mit stürmischer Lebhaftigkeit katalysirte. Wenige Tropfen wässeriger Blausäure zu fünfzig Grammen der Versuchsflüssigkeit gefügt, reichten jedoch schon hin, die katalytische Wirksamkeit der Blutkörperchen so sehr zu schwächen, dass dieselben bei ihrer Vermischung mit HO_2 eine kaum noch merkliche Entbindung von Sauerstoffgas zu bewirken vermochten und ebenso wurde blausäurehaltiges Wasserstoffsuperoxyd durch die Versuchsflüssigkeit nur spärlichst zerlegt. Sehr bemerkenswerth ist die weitere Thatsache, dass das verdünnte blausäurehaltige Blut durch HO_2 rasch bis zur Undurchsichtigkeit gebräunt wird, was auf eine tief gehende Veränderung hindeutet, welche die Blutkörperchen unter diesen Umständen erleiden. Die Blausäure für sich allein scheint jedoch auf diese Körperchen weder chemisch noch anderweitig einzuwirken, wie schon der Umstand vermuthen lässt, dass die Färbung der Versuchsflüssigkeit unverändert bleibt (bei mehr Blausäure sich höher röthet), welche Vermuthung aber durch die Thatsache zur Gewissheit erhoben wird, dass solches Blut im Spectrum die zwei so charakteristischen Absorptionsstreifen der Blutkörperchen zeigt, wie auch seine frühere katalytische Wirksamkeit wieder äussert, nachdem man aus ihm die Blausäure hat verdampfen lassen. Ich habe gefunden, dass die blausäurehaltige Versuchsflüssigkeit, welche man mehrere Stunden lang in einem flachen Gefässe und an einem mässig erwärmten Ort offen an der Luft hatte stehen lassen, das Wasserstoffsuperoxyd wieder lebhaft zu zerlegen vermochte ohne durch Letzteres im Mindesten gebräunt zu werden, während die gleiche in einer luftdicht verschlossenen Flasche Tage lang gehaltene Flüssigkeit HO_2 immer nur schwach

katalysirte und durch das Superoxyd stark gebräunt wurde.

Seit Thenard weiss man, dass der Blutfaserstoff nebst einigen thierischen Geweben das Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, und meine Versuche haben dargethan (man sehe in den Berichten unserer Gesellschaft meine Abhandlung „über die katalytische Wirksamkeit organischer Materien“ u. s. w.), dass die ganze Pflanzen- und Thierwelt mit Substanzen erfüllt ist, denen das gleiche Vermögen zukommt, in welcher Hinsicht die Samen und frischen Wurzeln aller Pflanzen wie auch sämmtliche von mir untersuchten Pilze u. s. w. besonders sich auszeichnen. Ebenso lehrt die Erfahrung, dass alle Fermente und namentlich die gewöhnliche Hefe das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft katalysiren.

Aus meinen Versuchen geht nun als allgemeine Thatsache hervor, dass schon kleine Mengen von Blausäure das katalytische Vermögen aller dieser organischen Materien zwar nicht zerstören, aber doch eben so namhaft schwächen, als dasjenige der Blutkörperchen. Wird z. B. die frische Wurzel des Leontodon taraxacum, die Schale einer rohen Kartoffel u. s. w., welche Substanzen HO_2 lebhaft zerlegen, nur kurze Zeit mit wässeriger Blausäure oder deren Dampf in Berührung gesetzt, so sieht man anfänglich an diesen mit HO_2 übergossenen Materien kaum ein Bläschen aufsteigen.

Dass das katalytische Vermögen der organischen Substanzen noch mit anderweitigen Eigenschaften derselben, namentlich aber mit ihrer physiologischen Wirksamkeit zusammenhänge, habe ich schon in der vorhin erwähnten Arbeit darzuthun versucht. Nach meinen Erfahrungen verlieren alle organischen Materien beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, ja noch vorher ihre Fähigkeit, das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, von welcher Regel auch die Bier-

hefe keine Ausnahme macht. Da bekanntlich dieses Ferment unter den erwähnten Umständen das Vermögen einbüsst, den Traubenzucker in Weingeist und Kohlensäure umzusetzen, so darf man wohl schliessen, dass die beiden Zersetzungswirkungen der Hefe von der gleichen Ursache hervorgebracht werden und daher die Aufhebung des einen Vermögens auch diejenige des anderen nach sich ziehe.

Wenn nun erwähntermaassen auch durch die Blausäure die katalysirende Wirksamkeit der Hefe gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd geschwächt wird, so müsste die Gegenwart dieser Säure auch das gährungserregende Vermögen des gleichen Fermentes vermindern. In wie weit dies der Fall ist, werden die nachstehenden Angaben zeigen.

Eine wässerige Zuckerlösung mit der erforderlichen Menge wirksamer Hefe und so viel Blausäure versetzt, dass die Flüssigkeit deutlichst nach Bittermandeln riecht, gährt in einer luftdicht verschlossenen Flasche selbst unter den günstigsten Temperaturverhältnissen so langsam, dass sie noch nach Monaten süss schmeckt, während die Gährung einer völlig gleich beumständeten, aber blausäurefreien Zuckerlösung in wenigen Tagen vollendet ist. Etwas anders verhält sich die Sache, wenn man die erstere Flüssigkeit in einem offenen Gefässe bei geeigneter Temperatur sich selbst überlässt, unter welchen Umständen die Gährung zwar etwas später als gewöhnlich eintritt, aber doch nach und nach vollständig erfolgt, was offenbar mit der allmähligen Verflüchtigung der Blausäure zusammenhängt.

Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass Pflanzensamen, auf irgend eine Weise ihrer Fähigkeit beraubt, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, auch physiologisch unwirksam, d. h. keimungsunfähig sind, aus welcher Thatsache die innige Verknüpfung der katalytischen mit der physiologischen Wirksamkeit dieser Samen sich abnehmen lässt. Es war daher zu vermuthen, dass die Blausäure

einen hemmenden Einfluss auf die Keimung der Pflanzensamen ausüben werde, was in der That auch der Fall ist.

Zwei Portionen Kressesamens wurden eine halbe Stunde lang eingeweicht, die eine in stark verdünnter Blausäure, die andere in reinem Wasser und dann gleichzeitig gesäet. Schon nach 24 Stunden zeigte die letztere Portion die begonnene Keimung auf das Deutlichste, im Laufe einer Woche zu zolllangen Pflänzchen sich entwickelnd, während der mit blausäurehaltigem Wasser behandelte und unter sonst völlig gleichen Umständen gehaltene Samen noch anscheinend völlig todt in der Erde lag. Erst am zehnten Tage bemerkte man an einigen wenigen Samenkörnern Spuren von Keimung, ohne dass sie jedoch zu Pflänzchen sich ausgebildet hätten. Aehnliche Versuche wurden mit einigen anderen Samenarten angestellt, die zu gleichen Ergebnissen führten. Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss die durch Blausäure bewirkte Schwächung des katalytischen Vermögens organischer Materien mit der Hemmung anderer und namentlich physiologischer Wirksamkeiten derselben Hand in Hand geht, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die gleiche Säure wie die katalytische so auch die physiologische Thätigkeit der Blutkörperchen schwächen oder lähmen werde. Spielen dieselben nach der so begründet erscheinenden Annahme der Physiologen eine maassgebende Rolle bei der Respiration und sind sie es, durch welche vorzugsweise die Oxydationswirkungen des eingeathmeten Sauerstoffes im Organismus eingeleitet werden, so müssten Materien, mit dem Vermögen begabt, dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber die katalytische Wirksamkeit der Blutkörperchen namhaft zu schwächen oder gänzlich aufzuheben, im gleichen Grade auch die Respiration beeinträchtigen oder völlig hemmen, falls derartige Stoffe in den Körper eingeführt würden. Von der Blausäure weiss man, dass davon schon sehr kleine Mengen grosse Thiere

schnell zu tödten vermögen und dass sie unmittelbar in das Blut eingeführt am raschesten wirkt. Da nun nicht daran zu zweifeln ist, dass diese Säure auf die Blutkörperchen innerhalb des Körpers eben so wie auf diejenigen ausserhalb desselben einwirken werde, so darf man mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen: die Blausäure tödte desshalb so rasch, weil sie mit der katalytischen zugleich auch die physiologische Wirksamkeit der Blutkörperchen und somit auch die Respiration stark hemme, ohne desshalb dieselben irgendwie stofflich zu verändern. Ein durch Blausäure vergiftetes Thier würde demnach an Erstickung sterben.

Schliesslich muss ich noch einmal auf die vorhin erwähnte Thatsache zurückkommen, dass blausäurehaltiges Blut durch Wasserstoffsuperoxyd tief gebräunt wird, welches Verhalten, wie man sofort sehen wird, es möglich macht, in jener Flüssigkeit noch verschwindend kleine Mengen von Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen.

50 Gramme entfaserten Ochsenblutes mit 450 Grammen Wassers und fünf Milligrammen Blausäure (auf die wasserfreie bezogen) versetzt, liefern ein Gemisch, welches durch Wasserstoffsuperoxyd noch tief gebräunt wird, obgleich darin nur ein Hunderttausendtel Blausäure enthalten ist. Ja es kann das Gemisch noch mit der siebenfachen Menge Wassers verdünnt werden, so dass es nur noch $^1/_{800000}$ CyH enthält, um beim Zufügen von HO_2 sich immer noch deutlichst zu bräunen. Man kann desshalb die Blutkörperchen in Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd [1]) als das empfindlichste Reagens auf Blausäure bezeichnen.

Ich darf jedoch nicht unbemerkt lassen, dass es, um

---

[1]) Bei Anwendung dieser Mittel konnte ich in gewöhnlichem Kirschwasser noch augenfälligst Blausäure nachweisen, die darin durch kein anderes Reagens mehr zu erkennen war.

die besagte Reaction zu erhalten, keineswegs gleichgiltig ist, in welcher Aufeinanderfolge man Blausäure und HO_2 zu der Blutflüssigkeit fügt; denn wird das Superoxyd in einiger Menge zuerst beigemischt, so verursacht die Blausäure nicht die geringste Bräunung und wird das Wasserstoffsuperoxyd eben so lebhaft katalysirt, als wenn keine Blausäure in dem Blute vorhanden wäre, welche Thatsache merkwürdig genug, für mich dermalen aber noch völlig unerklärlich ist.

Da es mich interessiren musste, auch das Absorptionsspectrum der durch Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd gebräunten Blutflüssigkeit kennen zu lernen, ersuchte ich meinen Collegen, Herrn Professor Hagenbach, dem zu diesem Behufe ein vortreffliches Werkzeug zu Gebote steht, hierüber die geeigneten Versuche anzustellen, deren Ausführung zu folgenden Ergebnissen geführt hat. Blausäure oder Wasserstoffsuperoxyd, Jedes für sich allein, verursacht keine Veränderung im Absorptionsspectrum: die beiden für die Blutkörperchen so charakteristischen, zwischen *E* und *D* liegenden Streifen treten in beiden Fällen auf das Deutlichste auf, wie sich auch dieselbe Unveränderlichkeit zeigt, wenn zuerst Wasserstoffsuperoxyd und dann Blausäure der Blutflüssigkeit zugesetzt wird. Anders verhält sich die Sache, wenn die Zumischung jener Substanzen in umgekehrter Ordnung erfolgt, wobei es sich zeigt, dass in eben dem Maasse, als unter diesen Umständen die rothe Färbung der Versuchsflüssigkeit in die braune übergeht, die beiden Absorptionsstreifen der Blutkörperchen im Spectrum verschwinden, ohne dass dafür ein neuer Streifen aufträte. Es erstreckt sich nämlich in dem vorliegenden Falle die Absorption ziemlich gleichmässig über das Spectralfeld, das Roth ausgenommen, welches bei einiger Concentration der Blutflüssigkeit allein noch durch dieselbe dringt.

Das durch Blausäure und HO_2 gebräunte wässerige Blut gleicht zwar bis zum Verwechseln demjenigen, dessen Bräunung durch Schwefelsäure u. s. w. bewirkt wird, aber schon auf den ersten Blick nimmt man bei der Spectraluntersuchung zwischen beiden Flüssigkeiten den Unterschied wahr, dass die Letztere einen deutlichen Absorptionsstreifen im Roth zeigt, welcher dem durch Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd gebräunten Blute des Gänzlichen fehlt.

II.

Ueber die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft.

Die Frage, ob die atmosphärische Luft ausser dem gewöhnlichen — auch noch ozonisirten Sauerstoff als regelmässigen Bestandtheil enthalte, muss nach meinem Ermessen nicht nur den Chemiker, sondern auch den Physiologen und Arzt interessiren, wesshalb es wohl am Platze sein dürfte, den Gegenstand etwas einlässlich zu besprechen, hauptsächlich desshalb, weil es immer noch nicht an Solchen fehlt, welche die Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre entweder stark bezweifeln oder geradezu in Abrede stellen.

Ich sollte denken, es werde heutigen Tages wohl Niemanden mehr geben, der an der Thatsache zweifelte, dass der gewöhnliche Sauerstoff durch verschiedene Mittel, namentlich durch Electrisiren eine wesentliche Veränderung seiner Eigenschaften erleide, so dass er z. B. aus einem geruchlosen — ein eigenthümlich riechendes Gas werde, eingeathmet die Schleimhäute entzünde und überdies ein oxydirendes Vermögen erlange, das er in seinem gewöhnlichen Zustande nicht besitzt z. B. schon in der Kälte Jod

aus dem Jodkalium abzuscheiden, welche Wirksamkeit dem gewöhnlichen Sauerstoff bekanntlich nicht zukommt.

Es ist ferner eine längst bekannte und jetzt wohl von Niemanden mehr bezweifelte Thatsache, dass in der Atmosphäre unablässig bald stärkere bald schwächere elektrische Entladungen stattfinden und da dieselben im gewöhnlichen Sauerstoff nicht Platz greifen können, ohne dass erfahrungsgemäss ein Theil desselben die erwähnte Veränderung erlitte, so kann man nicht umhin auch anzunehmen, dass in der O-haltigen Luft fortwährend bald mehr bald weniger thätiger Sauerstoff d. h. Ozon auftrete, gerade so, wie dasselbe beim Ausströmen der Electricität aus den Spitzen einer Elektrisirmaschine in die umgebende Luft zum Vorschein kommt, wovon schon der sogenannte elektrische Geruch genügendes Zeugniss giebt.

Diese Thatsachen waren es auch, welche mich schon vor vielen Jahren zu dem Schlusse führten, dass das Ozon ein regelmässiger Bestandtheil der Atmosphäre sein und desshalb auch in derselben mancher Oxydationsvorgang Platz greifen müsse, welcher unter sonst gleichen Umständen im gewöhnlichen Sauerstoff nicht stattfindet. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des mit Jodkalium und Stärkekleister behafteten Papieres gegen den ozonisirten Sauerstoff musste bei der Richtigkeit meines Schlusses dasselbe sich bräunen oder im feuchten Zustande sich bläuen, sollte auch nur eine sehr geringe Menge Ozons in der Luft sich befinden, letztere aber hinreichend lang auf das Reagenspapier einwirken Diese Färbung trat in der That auch ein und erfolgte in freier Luft fortwährend, wie dies hundertfältige in allen Welttheilen und auf den verschiedensten Meeren angestellte Beobachtungen ausser Zweifel gestellt haben.

Da jedoch das gleiche Reagenspapier nicht nur durch das Ozon, sondern auch noch durch andere luft-

z. B. durch die Dämpfe der Untersalpetersäure, des Chlores und Bromes gebräunt oder gebläuet wird, so wäre es allerdings möglich, dass die Ursache der besagten Färbung in etwas Anderm als in atmosphärischem Ozon läge und eben diese Möglichkeit ist auch der vorgeschützte Grund, wesshalb manche Chemiker das Vorhandensein des Ozons in der atmosphärischen Luft bezweifeln oder leugnen, ohne dass dieselben jedoch bis jetzt mit Bestimmtheit anzugeben vermocht hätten, durch welches Agens Jod aus dem Jodkalium in freier Luft abgeschieden würde, an welcher Thatsache doch Niemand mehr zweifeln kann.

Es ist indessen von der Untersalpetersäure (bisweilen auch von der Salpetersäure) als der möglichen ja wahrscheinlichsten Ursache der Färbung des Jodkaliumstärkepapieres schon oft die Rede gewesen und in der That wissen wir, dass beim Durchschlagen elektrischer Funken durch atmosphärische Luft ausser dem Ozon auch noch die genannte Säure zum Vorschein kommt, was schon die unter diesen Umständen auftretenden rothbraunen Dämpfe zeigen, falls der Versuch auf die geeignete Weise angestellt wird. In Folge der in der Atmosphäre stattfindenden elektrischen Entladungen entsteht daher sicherlich auch fortwährend einige Untersalpetersäure und wie klein im Verhältniss zur Grösse des Luftmeeres die Menge der auf diesem Wege gebildeten Säure immerhin sein mag, so könnte dieselbe trotz ihrer Winzigkeit doch auf das der Luft hinreichend lang ausgesetzte Reagenspapier noch eben so gut, als das gleichzeitig und ebenfalls nur spärlich entstehende Ozon eine sichtliche Wirkung hervorbringen. Da nach meinen Versuchen nur äusserst kleine Mengen von NO_4 dem Wasser beigefügt zu werden brauchen, damit Letzteres schon für sich allein den Jodkaliumstärkekleister merklich stark bläue (verdünnte chemisch-reine Salpetersäure thut dies nicht), so sollte man glauben, dass namentlich das aus einem bef-

tigen Gewitter fallende Wasser eine solche Reaction hervorbrächte und dadurch die Anwesenheit freier Untersalpetersäure in der atmosphärischen Luft anzeigte. Es hat vielleicht kein Chemiker das Regen- und insbesondere das Gewitterwasser häufiger untersucht, als ich es gethan, aber nie ist mir noch ein derartiges Wasser vorgekommen, das für sich allein auch nur in einem schwachen Grade den besagten Kleister gebläuet oder das Lakmuspapier geröthet hätte, obwohl ich häufig beobachtete, dass atmosphärisches Wasser unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure diese Bläuung in noch merklicher Weise verursachte. Da in solchem neutralen Wasser auch immer noch Spuren von Ammoniak sich nachweisen liessen, so durfte man schliessen, dass darin kleine Mengen salpetrigsauren Ammoniakes enthalten gewesen seien. Liebig und andere Chemiker haben im Regenwasser salpetersaures Ammoniak aufgefunden und unschwer lässt sich auch das Vorkommen der beiden genannten Salze in atmosphärischem Wasser erklären.

In Folge der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien wird auf der Oberfläche der Erde fortwährend kohlensaures Ammoniak gebildet, welches seiner Flüchtigkeit halber zu einem grossen Theil in die atmosphärische Luft geht und wird nun unter dem Einflusse elektrischer Entladungen in dieser Atmosphäre Untersalpetersäure gebildet, so setzt sich Letztere beim Zusammentreffen mit Ammoniak in Nitrit und Nitrat um, welche Salze ihrer Löslichkeit wegen im Regenwasser auf die Erde geführt werden.

Aus den angegebenen Gründen kann daher keine freie Untersalpetersäure in der Luft vorhanden sein und da weder das salpetrigt- noch salpetersaure Ammoniak für sich allein Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden vermag, so könnte auch die mit den genannten Salzen noch so stark geschwängerte Luft diese Wirkung auf das Jodkalium des ihr aus-

gesetzten Reagenspapieres nicht hervorbringen. In Fällen ausserordentlich heftiger und häufiger elektrischer Entladungen möchte wohl das Gewitterwasser so viel NO_4 aufnehmen (Mangels an einer hinreichenden Menge vorhandenen Ammoniakes halber), um für sich allein den Jodkaliumkleister bläuen und sauer reagiren zu können, welcher Fall jedoch sehr selten eintreten dürfte.

Mag es sich indessen mit der unter elektrischer Mitwirkung in der Atmosphäre erzeugten Untersalpetersäure verhalten, wie da will, so bringt die freiströmende atmosphärische Luft eine Oxydationswirkung hervor, von welcher gewiss ist, dass sie nicht durch Untersalpetersäure verursacht wird.

Vor einigen Jahren zeigte ich, dass der gewöhnliche Sauerstoff gegen das Thalliumoxydul (TlO) vollkommen gleichgültig sich verhalte, der ozonisirte dagegen dasselbe rasch zu dem braunen Oxyd (TlO_3) oxydire, woher es kommt, dass die mit TlO-Lösung getränkten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft unverweilt sich bräunen. Ich empfahl desshalb damals solches Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon und bemerkte zu gleicher Zeit, dass Letzteres selbst noch das an Kohlensäure gebundene Oxydul in Oxyd überführe, obwohl etwas langsamer als die freie Salzbasis.

Was nun die Einwirkung der Untersalpetersäure auf das TlO-haltige Papier betrifft, so lässt sie dasselbe vollkommen weiss, wie lange man es auch mit ihren Dämpfen in Berührung stehen lässt, was sich eigentlich von selbst versteht, da NO_4 mit TlO in salpetrigt- und salpetersaures Thalliumoxydul sich umsetzt. Wäre also auch noch so viel Untersalpetersäure in der Atmosphäre vorhanden, so würde darin doch das besagte Reagenspapier nicht gebräunt d. h. kein Thalliumoxyd gebildet werden.

Während TlO-haltige Papierstreifen in verschlossenen

mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas gefüllten Flaschen weiss bleiben, wie lange sie auch darin verweilen mögen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen auch das Jodkaliumstärkepapier sich nicht bräunt oder bläuet, so haben zahlreiche und zu verschiedenen Zeiten von mir angestellte Versuche gezeigt, dass das mit Thalliumoxydul behaftete Papier der Einwirkung freiströmender Luft ausgesetzt, alles Uebrige sonst gleich, bald rascher bald langsamer sich bräunt und vergleichende Versuche haben des Ferneren dargethan, dass die besagte Bräunung gleichen Schritt halte mit der Färbung des gleichzeitig der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Jodkaliumstärkepapiers, wobei ich jedoch nicht unbemerkt lassen darf, dass die Färbung des letztgenannten Reagenspapieres viel früher als diejenige des Thalliumpapieres bemerklich wird, was natürlich seinen Grund in der überaus grossen Tiefe der Färbung der Jodstärke hat. Ist die atmosphärische Luft so beschaffen, dass das ihr ausgesetzte jodkaliumhaltige Stärkepapier schon nach wenigen Stunden beim Befeuchten mit Wasser tiefblau erscheint, so werden TlO-haltige der gleichen Luft ausgesetzte Papierstreifen erst nach 18- bis 24stündiger Lufteinwirkung deutlich gebräunt sein, über welchen Gegenstand ich weiter unten noch einige nähere Angaben zu machen gedenke.

Wenn es nun keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Bläuung des Jodkaliumstärkepapieres von Jod herrührt, welches durch irgend ein in der Luft vorhandenes chemisches Agens aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzt wird, so fragt es sich, woher die Bräunung des Thalliumpapieres komme. Möglicher Weise könnte diese Färbung von kleinen Mengen Schwefelthalliums veranlasst werden, durch zufällig in der Luft vorhandenen Schwefelwasserstoff erzeugt; dass dies jedoch nicht die bräunende Substanz des Papieres sein könne, geht schon aus dem Umstande hervor,

gesetzten Reagenspapieres nicht hervorbringen. In Fällen ausserordentlich heftiger und häufiger elektrischer Entladungen möchte wohl das Gewitterwasser so viel NO_4 aufnehmen (Mangels an einer hinreichenden Menge vorhandenen Ammoniakes halber), um für sich allein den Jodkaliumkleister bläuen und sauer reagiren zu können, welcher Fall jedoch sehr selten eintreten dürfte.

Mag es sich indessen mit der unter elektrischer Mitwirkung in der Atmosphäre erzeugten Untersalpetersäure verhalten, wie da will, so bringt die freiströmende atmosphärische Luft eine Oxydationswirkung hervor, von welcher gewiss ist, dass sie nicht durch Untersalpetersäure verursacht wird.

Vor einigen Jahren zeigte ich, dass der gewöhnliche Sauerstoff gegen das Thalliumoxydul (TlO) vollkommen gleichgültig sich verhalte, der ozonisirte dagegen dasselbe rasch zu dem braunen Oxyd (TlO_3) oxydire, woher es kommt, dass die mit TlO-Lösung getränkten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft unverweilt sich bräunen. Ich empfahl desshalb damals solches Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon und bemerkte zu gleicher Zeit, dass Letzteres selbst noch das an Kohlensäure gebundene Oxydul in Oxyd überführe, obwohl etwas langsamer als die freie Salzbasis.

Was nun die Einwirkung der Untersalpetersäure auf das TlO-haltige Papier betrifft, so lässt sie dasselbe vollkommen weiss, wie lange man es auch mit ihren Dämpfen in Berührung stehen lässt, was sich eigentlich von selbst versteht, da NO_4 mit TlO in salpetrigt- und salpetersaures Thalliumoxydul sich umsetzt. Wäre also auch noch so viel Untersalpetersäure in der Atmosphäre vorhanden, so würde darin doch das besagte Reagenspapier nicht gebräunt d. h. kein Thalliumoxyd gebildet werden.

Während TlO-haltige Papierstreifen in verschlossenen

mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas gefüllten Flaschen weiss bleiben, wie lange sie auch darin verweilen mögen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen auch das Jodkaliumstärkepapier sich nicht bräunt oder bläuet, so haben zahlreiche und zu verschiedenen Zeiten von mir angestellte Versuche gezeigt, dass das mit Thalliumoxydul hehaftete Papier der Einwirkung freiströmender Luft ausgesetzt, alles Uebrige sonst gleich, bald rascher bald langsamer sich bräunt und vergleichende Versuche haben des Ferneren dargethan, dass die besagte Bräunung gleichen Schritt halte mit der Färbung des gleichzeitig der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Jodkaliumstärkepapiers, wobei ich jedoch nicht unbemerkt lassen darf, dass die Färbung des letztgenannten Reagenspapieres viel früher als diejenige des Thalliumpapieres bemerklich wird, was natürlich seinen Grund in der überaus grossen Tiefe der Färbung der Jodstärke hat. Ist die atmosphärische Luft so beschaffen, dass das ihr ausgesetzte jodkaliumhaltige Stärkepapier schon nach wenigen Stunden beim Befeuchten mit Wasser tiefblau erscheint, so werden TlO-haltige der gleichen Luft ausgesetzte Papierstreifen erst nach 18- bis 24stündiger Lufteinwirkung deutlich gebräunt sein, über welchen Gegenstand ich weiter unten noch einige nähere Angaben zu machen gedenke.

Wenn es nun keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Bläuung des Jodkaliumstärkepapieres von Jod herrührt, welches durch irgend ein in der Luft vorhandenes chemisches Agens aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzt wird, so fragt es sich, woher die Bräunung des Thalliumpapieres komme. Möglicher Weise könnte diese Färbung von kleinen Mengen Schwefelthalliums veranlasst werden, durch zufällig in der Luft vorhandenen Schwefelwasserstoff erzeugt; dass dies jedoch nicht die bräunende Substanz des Papieres sein könne, geht schon aus dem Umstande hervor,

dass das Jodkaliumstärkepapier in der gleichen Luft sich bläuet, durch welche das Thalliumpapier gebräunt wird, was selbstverständlich bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff nicht geschehen könnte. Ueberdies haben vergleichende Versuche gezeigt, dass mit einer Bleisalzlösung getränkte Papierstreifen da vollkommen weiss bleiben, wo das TlO-haltige Papier sich bräunt. Von Schwefelthallium als der Ursache der besagten Färbung kann daher schon der angeführten Gründe halber nicht die Rede sein; es liegen aber auch noch Thatsachen positiver Art vor, welche nicht an TlS denken lassen und aus denen überdiess mit Sicherheit die chemische Natur der bräunenden Materie erkannt wird.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass das braune Thalliumoxyd die Guajaktinktur sofort bläue und unter Entbindung von Sauerstoffgas durch Wasserstoffsuperoxyd zu Oxydul reducirt d. h. entfärbt werde, wesshalb auch durch TlO_3 gebräunte Papierstreifen in HO_2 unter Gasentbindung ziemlich rasch sich ausbleichen. Eben so ist von mir angegeben worden, dass unter der Mitwirkung verdünnter Schwefelsäure u. s. w. der Jodkaliumkleister durch das Thalliumoxyd sofort tief gebläuet werde. Wie sich nun die durch ozonisirten Sauerstoff gebräunten TlO-haltigen Papierstreifen, welche ihre Färbung unstreitig dem Thalliumoxyd verdanken, sich verhalten, so genau auch die gleichen Streifen, welche durch die frei strömende atmosphärische Luft gebräunt worden: sie färben sich beim Benetzen mit frischer Guajaktinktur sofort blau, werden unter sichtlicher Gasentwickelung durch das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch gebleicht und bläuen unverweilt den angesäuerten Jodkaliumkleister, welches Gesammtverhalten nach meinem Ermessen keinen Zweifel darüber walten lässt, dass die durch die Luft bewirkte Bräunung von Thalliumoxyd herrühre. Da nun der gewöhnliche Sauerstoff das

Thalliumoxydul nicht in Oxyd überzuführen vermag, so muss irgend ein anderes, oxydirendes Agens in der Atmosphäre vorhanden sein, durch welches diese Wirkung hervorgebracht wird und da erwähntermaassen die beiden Vorgänge: Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium und Ueberführung des Thalliumoxyduls in das braune Oxyd miteinander Hand in Hand gehen, so ist mehr als nur wahrscheinlich, dass die beiden erwähnten Wirkungen auch durch die gleiche Ursache hervorgebracht werden.

In Betracht nun, dass die Untersalpetersäure das Thalliumoxydul nicht in das Oxyd zu verwandeln vermag, so wird auch die Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers d. h. die Jodausscheidung nicht durch die genannte Säure bewirkt werden, wesshalb als mögliche Ursache der fraglichen Wirkungen nur noch das Chlor und das Brom übrig bleiben, welche Substanzen bekanntlich das Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und das TlO-haltige zu bräunen vermögen.

Abgesehen davon, dass sich nicht einsehen lässt, wie freies Chlor oder Brom, welche Körper auf der Erde niemals anders als im gebundenen Zustand angetroffen werden, in die atmosphärische Luft gelangen sollte, so liegt meines Wissens auch keine einzige Thatsache vor, die nur entfernt auf die Anwesenheit der genannten Materien in der Atmosphäre hindeutete, wesshalb auch noch Niemand im Ernst eine solche Vermuthung ausgesprochen haben dürfte. Es wird daher auch kaum einen Chemiker geben, der die in der freien Luft erfolgende Färbung der besprochenen Reagenspapiere als Beweis dafür geltend zu machen suchte, dass freies Chlor oder Brom einen regelmässigen Bestandtheil der Atmosphäre bilde.

Wüsste man auch noch Nichts von der Zustandsveränderung, welche der gewöhnliche Sauerstoff durch elektrische Entladungen erleidet, wäre überhaupt das Ozon noch eine völlig unbekannte Sache, so würde man doch

die durch die Luft auf das Jodkalium und Thalliumoxydul hervorgebrachten Oxydationswirkungen viel eher einem noch unbekannten der Atmosphäre beigemengten sauerstoffhaltigen Agens als freiem Chlor oder Brom zuzuschreiben geneigt sein.

In dieser Unwissenheit befinden wir uns aber heute nicht mehr, da wohl bekannt ist, dass die chemische Wirksamkeit des gewöhnlichen Sauerstoffs, ohne dass demselben etwas Stoffliches gegeben oder entzogen zu werden brauchte, durch Elektrisiren und andere Mittel so gesteigert werden kann, dass er schon in der Kälte nicht nur das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod zerlegen und das Thalliumoxydul in Oxyd überzuführen, sondern auch noch viele andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, welche der gewöhnliche Sauerstoff als solcher nicht verursachen kann.

Dieser so oder anders thätig gewordene Sauerstoff ist nun eben Das, was ich seines Geruches halber Ozon genannt habe und wer nun nicht in Abrede stellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einfluss ozonisirt werde und wer ferner zugiebt, dass in der O-haltigen Atmosphäre fortwährend elektrische Entladungen stattfinden, der sollte, wie ich meine, auch zugestehen müssen, dass in dieser Atmosphäre ohne Unterlass Ozon auftrete, selbstverständlich mit allen Eigenschaften begabt, welche dem künstlich erzeugten Ozon zukommen, folglich auch mit dem Vermögen, Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden und das Thalliumoxydul in Oxyd zu verwandeln.

Unter solchen thatsächlichen Umständen hiesse es nach meinem Dafürhalten Nächstliegendes aus weitester Ferne herholen, wollte man die erwähnten Oxydationserscheinungen von der Anwesenheit freien Chlores oder Bromes in der atmosphärischen Luft herleiten. Wer freilich zureichende Gründe zu haben glaubt, die Existenz des Ozons

und Alles was damit zusammenhängt, in Abrede zu stellen, der mag immerhin die genannten Salzbildner frei in der Atmosphäre sich befinden lassen und Unwahrscheinlichstes für das Wahrscheinlichste halten.

Was mich betrifft, so betrachte ich das beständige Vorhandensein kleiner Mengen ozonisirten Sauerstoffes in der Luft nicht nur als eine aus theoretischen Gründen mit Nothwendigkeit folgende — sondern auch als eine solche Thatsache, welche durch Versuche eben so sicher ermittelt ist, als z. B. der Kohlensäure- und Wassergehalt der Atmosphäre.

Wenn aber das Ozon ein regelmässiger Bestandtheil dieser Atmosphäre ist, so muss dasselbe auch seines eminent oxydirenden Vermögens halber zunächst auf alle von der Oberfläche der Erde aus in die Luft tretenden gas- oder dampfförmigen Substanzen oxydirbarer Art chemisch verändernd einwirken. Bekannt ist nun, dass während der Fäulniss organischer namentlich stickstoffhaltiger Materien übelriechende Stoffe in die Luft gehen, deren chemische Natur wir zwar noch wenig kennen, von denen wir aber doch wissen, dass sie durch kräftig oxydirende Agentien: Permanganate, Hypochlorite u. s. w. sofort zerstört werden. Nach meinen Versuchen kommt in einem hohen Grade diese Wirksamkeit auch dem künstlich erzeugten Ozon zu, wesshalb ich dem Atmosphärischen schon längst die Rolle beimesse, die erwähnten miasmatischen Materien in der Luft zu zerstören.

In wie weit die gasförmigen Erzeugnisse der Fäulniss organischer Substanzen nachtheilig auf die Gesundheit einwirken, darüber wissen wir mit Sicherheit noch sehr wenig zu sagen, als gewiss darf aber jedenfalls gelten, dass die reine Luft zum Athmen besser tauge, als eine mit den besagten Miasmen beladene Atmosphäre, wesshalb man wohl

annehmen darf, dass das atmosphärische Ozon schon in dieser Beziehung zur Reinhaltung der Luft diene.

Möglicher Weise könnten aber auch durch das gleiche Ozon kleine in der Atmosphäre schwebende Organismen ihres oxydirbaren Materiales halber zerstört werden, was um so leichter geschehen dürfte, als nach meinen Versuchen schon verhältnissmässig grosse Thiere wie z. B. Mäuse durch winzige Mengen eingeathmeten Ozons getödtet werden. Da in neuerer Zeit die Ansicht Raum zu gewinnen scheint, dass die Ursache mancher Krankheiten in kleinen Organismen zu suchen sei und die Letzteren auch durch das Vehikel der eingeathmeten Luft in den Körper eingeführt werden könnten, so würde unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Vermuthung es sicherlich nicht ganz gleichgültig sein, ob die Atmosphäre bald ärmer bald reicher an Ozon wäre, weil im letzeren Falle es sich denken liesse, dass die irgendwie in die Luft geführten krankmachenden Organismen eher als im erstern Falle getödtet werden könnten [1]). Es dürfte daher das atmosphärische Ozon auch in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Physiologen und Aerzte verdienen.

Eben so liegt es nicht ausserhalb des Bereiches der

---

[1]) Einer meiner frühern Zuhörer Herr Schaer aus Bern theilte mir unlängst die für mich nicht uninteressante Notiz mit, dass nach seinen Beobachtungen die Infusorien selbst durch sehr stark verdünnte wässrige Lösungen ozonidischer Substanzen, z. B. der übermangan- und unterchlorigtsauren Salze augenblicklich getödtet würden und zwar, wie der Beobachter dieser Thatsache wohl mit Recht vermuthet, in Folge der oxydirenden Einwirkung des in den genannten Verbindungen enthaltenen thätigen Sauerstoffes auf das albuminöse, Material dieser Thierchen. Ich selbst habe über die erwähnte Wirkungsweise der besagten Ozonide noch keine Versuche angestellt eben so wenig als über das Verhalten des freien Ozons zu den genannten Organismen, obwohl sie verdienten die Einen wiederholt, die Andern ausgeführt zu werden.

Wahrscheinlichkeit, dass das atmosphärische Ozon auf den thierischen — namentlich menschlichen Organismus gewisse physiologische Wirkungen unmittelbar hervorbrächte, falls dasselbe verhältnissmässig reichlich in der Luft vorhanden wäre; denn wenn erfahrungsgemäss durch das Einathmen an und für sich sehr kleiner Mengen künstlich erzeugten Ozons die Schleimhäute gereizt und entzündet werden, so könnte auch die längere Zeit eingeathmete ozonreiche Luft die gleiche Wirkung hervorbringen, welche Vermuthung ich schon vor Jahren ausgesprochen habe.

Noch liessen sich andere als die erwähnten Beziehungen des atmosphärischen Ozons zum thierischen Organismus denken, über welche Möglichkeiten ich mich als Laie jedoch nicht weiter äussern will, es den Männern vom Fach überlassend, diese muthmasslichen Verhältnisse als wirklich bestehende zu ermitteln; denn bei der Abfassung der voranstehenden Abhandlung war es mir hauptsächlich darum zu thun, durch die Darlegung einfacher thatsächlicher Gründe die Aerzte und Physiologen zu überzeugen, dass es wirklich ein atmosphärisches Ozon gebe und die darüber geäusserten Zweifel völlig unbegründet seien.

Um schliesslich noch einmal auf die verschiedenen Grade der Empfindlichkeit beider besprochener Reagenspapiere gegen das Ozon zurückzukommen, bemerke ich zunächst, dass in dieser Beziehung das mit Jodkalium und Stärkekleister behaftete Papier das Thalliumoxydulhaltige bei Weitem übertrifft und desshalb das Erstere dem Letztern unbedingt vorzuziehen ist, wenn noch sehr kleine Mengen Ozones nachgewiesen werden sollen.

Nach meinen frühern Versuchen zeigt atmosphärische Luft, etwa ein Halbmilliontel ozonisirten Sauerstoffs enthaltend, eben noch einen wahrnehmbaren Geruch und werden in dieselbe eingeführte feuchte Streifen Jodkaliumstärkepapieres im Laufe einiger Minuten deutlichst gebläuet,

während in der gleichen Luft TlO-haltiges Papier viel länger verweilen muss, um noch wahrnehmbar gebräunt zu werden. Da die atmosphärische Luft, auch wenn sie das ihr ausgesetzte jodkaliumhaltige Stärkepapier schon in wenigen Stunden zu bläuen vermag, für die Nase noch völlig geruchlos ist, so kann selbstverständlich dieselbe nicht einmal ein Halbmilliontel Ozons enthalten, woraus folgt, dass das Thalliumpapier dieser Luft viel länger ausgesetzt sein muss, bis es anfängt bräunlich zu erscheinen, als das erst genannte Reagenspapier, bis es sichtlich gebläuet ist.

Meinen Beobachtungen gemäss zeigt sich bisweilen und namentlich bei starken Schneefällen die atmosphärische Luft so ozonreich, dass das ihr nur eine halbe Stunde ausgesetzte Jodkaliumpapier beim Befeuchten mit Wasser schon tief blau erscheint. Einen solchen Schneefall (anderwärts von Blitz und Donner begleitet) und ozonreiche Atmosphäre hatten wir am 6. Januar dieses Jahres in Basel, an welchem Tage die der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Thalliumpapierstreifen nach sechs Stunden zwar eine noch sehr schwache, doch aber schon deutliche Bräunung zeigten und beim Benetzen mit Guajaktinktur ziemlich stark sich bläueten, zum Beweis, dass sie Thalliumoxyd enthielten. Es ist dies die rascheste Bräunung des besagten Reagenspapieres, welche ich bis jetzt noch beobachtet habe, denn unter den gewöhnlichern meteorologischen Umständen muss das Papier 24 Stunden und sehr häufig noch viel länger der freien Luft ausgesetzt bleiben, bevor an ihm eine Bräunung sich wahrnehmen lässt [1]. Ich will jedoch

---

[1]) Seit obiges geschrieben, hat sich der 23. Mai d. J. als ein noch viel ozonreicherer Tag gezeigt, an welchem das der freien Luft ausgesetzte Thalliumpapier schon nach zwei Stunden deutlichst gebräunt und gleichzeitig ausgesetztes feuchtes Jodkaliumstärkepapier tief schwarzblau gefärbt erschien.

nicht unerwähnt lassen, dass das der Luft ausgesetzte Thalliumpapier für das Auge noch völlig weiss erscheinen und doch schon so viel Thalliumoxyd enthalten kann, um sich beim Benetzen mit Guajaktinktur deutlichst zu bläuen, wesshalb bei Anwendung dieses Mittels die Einwirkung des atmosphärischen Ozons auf das Thalliumpapier noch vor dessen sichtlicher Bräunung sich erkennen lässt.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die Empfindlichkeit des letztgenannten Reagenspapieres ungleich geringer [1] als diejenige des Jodkaliumpapieres ist, wesshalb das Letztere als ozonoskopisches Mittel auch entschieden den Vorzug vor dem Thalliumpapier verdient, namentlich wenn es sich darum handelt, die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft darzuthun und zwar darf dasselbe zu diesem Zwecke um so eher angewendet werden, als man der oben angeführten Gründe halber mit voller Sicherheit annehmen kann, dass die in der freien Luft stattfindende Bläuung des fraglichen Reagenspapieres mit Untersalpetersäure u. s. w. nichts zu thun habe und allein durch atmosphärisches Ozon verursacht werde.

Aus mehr als einem Grunde wäre es sicherlich äusserst wünschenswerth ein Mittel zu besitzen, mit Hülfe dessen die Menge des jeweiligen Ozongehaltes der atmosphärischen Luft sicher und bequem bestimmt werden könnte; aber eine solche Forderung lässt sich leichter stellen als erfüllen, wovon der Grund ganz einfach in den äussert geringen Mengen Ozons liegt, welche selbst in der reichlichst damit

---

[1] Es dürfte hier noch die Bemerkung am Platze sein, dass das TlO-haltige Papier gegen atmosphärisches Ozon merklich empfindlicher sein würde, wenn die Kohlensäure der Luft das im Papier enthaltene Thalliumoxydul nicht in Carbonat verwandelte, welches erwähntermaassen durch das Ozon langsamer als die freie Basis zu TlO_3 oxydirt wird.

geschwängerten Atmosphäre sich vorfinden und die wohl selten ein Millionte1 derselben betragen dürften. Sollte späterhin ein solches analytisches Verfahren aufgefunden werden, so wird es kaum ein anderes als ein volumetrisches sein können, zu welchem vor Allem eine ozongierige Materie erforderlich ist, die durch ihre Oxydation entweder ge- oder entfärbt wird. Bis wir eine solche Methode besitzen, werden wir uns daher wohl mit dem Jodkaliumstärkepapier als Ozonoskop begnügen müssen, das uns wenigstens im Allgemeinen von dem jeweiligen Mehr- oder Mindergehalt der Atmosphäre an Ozon Kunde zu geben vermag.

III.

Ueber die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und andern ähnlichen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffes auf das Wasser.

Aus schon früher von mir angegebenen Gründen nehme ich an, dass der in dem sogenannten ozonisirten Terpentinöl enthaltene und auf andere Materien noch übertragbare Sauerstoff in dem gleichen Zustande sich befinde, in welchem dieser Körper zur Hälfte im Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist d. h. als ⊕ und dass somit das besagte Oel eine dem HO_2 vergleichbare Sauerstoffverbindung sei.

Unlängst ist von mir gezeigt worden, dass nicht nur die sämmtlichen Camphene und sonstigen flüssigen Kohlenwasserstoffe, sondern auch manche O-haltigen ätherischen und fetten Oele Sauerstoff in der Weise aufnehmen, dass ein Theil desselben noch im beweglichen oder abtrennbaren Zustande sich befinde. Wie ich glaube, dürfte es als

weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme gelten, wenn der im Terpentinöl u. s. w. enthaltene Sauerstoff unter Bildung von HO_2 auf das Wasser sich überführen liesse und wie die nachstehenden Angaben zeigen werden, lässt sich eine solche Uebertragung auch leicht bewerkstelligen.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist zwar bemerkt, dass weder das Terpentinöl noch irgend ein anderer flüssiger Kohlenwasserstoff, auch wenn noch so reichlich mit beweglichem Sauerstoff beladen, den Letztern an reines Wasser abzugeben vermöge, wie daraus erhellt, dass beim Schütteln solcher ⊕-haltigen Flüssigkeiten mit blossem Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes lässt sich jedoch diese Uebertragung rasch erzielen, dadurch nemlich, dass man anstatt des reinen Wassers Gesäuertes, am Besten Solches anwendet, welches etwa 2% Schwefel- oder Salpetersäure enthält.

Schüttelt man Terpentinöl von 2—3% ⊕-Gehalt mit seinem zwei- oder dreifachen Raumtheile gesäuerten Wassers nur wenige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Raumtheil dieser vom Oele getrennten Flüssigkeit mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Chromsäure einen Raumtheil Aethers beim Schütteln tief lasurblau färben. Da diese Reaction allein schon die HO_2-Haltigkeit des gesäuerten Wassers ausser Zweifel stellt, so ist die Angabe beinahe überflüssig, dass dasselbe unter ziemlich lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas die Lösungen der Permanganate sofort entfärbe, mit den Superoxyden des Mangans und Bleies Sulfate oder Nitrate und mit CrO_3 schwefel- oder salpetersaures Chromoxyd bilde.

Der Grund, wesshalb die stärkern Säuren das Wass[illegible] befähigen, dem Terpentinöl u. s. w. beweglichen [illegible] zu entziehen, scheint mir in ihrer grosse[illegible]

gen, mit HO_2 ziemlich innige Verbindungen einzugehen; jedenfalls hat mich dieses Verhalten bewogen, das ⊕-haltige Terpentinöl mit gesäuertem Wasser zu behandeln, es für möglich haltend, dadurch den mit den Camphen vergesellschafteten Sauerstoff zur chemischen Verbindung mit Wasser bestimmen zu können. Nach meinen Versuchen erhält man auch bei Anwendung essig- oder ameisensäurehaltigen Wassers HO_2, obwohl diese Säuren ungleich schwächer als die Schwefel- oder Salpetersäuren wirken und hiemit hängt unstreitig die Thatsache zusammen, dass ⊕-reiches Terpentinöl längere Zeit auch mit ungesäuertem Wasser geschüttelt, zwar sehr kleine aber mittelst Chromsäure und Aethers doch noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxydes erzeugt. Während nemlich das genannte Camphen mit Sauerstoff sich beladet, wird neben harzigen Materien bekanntlich auch einige Ameisensäure gebildet, wesshalb ⊕-reiches Terpentinöl ziemlich stark sauer reagirt. Und dass dieser Säuregehalt des Camphens es sei, unter dessen Einfluss ein Theil des vorhandenen beweglichen Sauerstoffes an das Wasser tritt, geht daraus hervor, dass die HO_2-Bildung nicht mehr erfolgt, wenn die Säure des Terpentinöles an ein Alkali gebunden wird, während das neutralisirte Oel mit gesäuertem Wasser geschüttelt sofort wieder Wasserstoffsuperoxyd erzeugt. Gleich dem ⊕-haltigen Terpentinöle verhalten sich das Wachholderöl, Petroleum, Benzol, Lavendelöl u. s. w., nachdem diese Flüssigkeiten längere Zeit mit beleuchteter Luft in Berührung gestanden, wobei ich jedoch bemerken muss, dass das Petroleum und Benzol im Vergleich zum Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl nur spärlich mit Sauerstoff sich beladen, wesshalb sie auch mit gesäuertem Wasser entsprechend kleine Mengen von HO_2 erzeugen.

Da nach meinen Erfahrungen auch die übrigen Kohlenwasserstoffe in Berührung mit atmosphärischer Luft etwas

⊕-haltig werden, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sie in diesem Zustande mit gesäuertem Wasser geschüttelt, ebenfalls einiges HO_2 bilden werden. Es ist bemerkenswerth, dass selbst bei sehr geringem ⊕-Gehalt das Terpentinöl doch schon so viel HO_2 erzeugt, um mit Hülfe des Aethers und der Chromsäure sich nachweisen zu lassen, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass Wasser, welches nur $^1/_{10000}$ HO_2 enthält, ein ihm gleiches Volumen Aethers noch deutlich zu bläuen vermag. Schüttelt man Terpentinöl, das nur ein Tausendtel beweglichen Sauerstoffes enthält, mit dem gleichen Raumtheile gesäuerten Wassers einige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Volumen des letztern einen Raumtheil Aethers noch augenfälligst zu bläuen vermögen. Es lässt sich desshalb gesäuertes Wasser in Verbindung mit Aether und Chromsäure als Reagens auf den im Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff benützen, zu welchem Behufe man einige Volumina der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Raumtheile gesäuerten Wassers nur kurz zu schütteln und Letzteres mit Aether und Chromsäure zusammen zu bringen hat. Sind in dem Camphen u. s. w. auch nur winzige Mengen übertragbaren Sauerstoffes vorhanden gewesen, so wird der Aether schon merklich gebläuet erscheinen, wobei ich jedoch bemerken will, dass als Reagens auf ⊕ die frische Quajaktinktur in Verbindung mit Blutkörperchen an Empfindlichkeit das gesäuerte Wasser u. s. w. doch noch weit übertrifft. Aus dem Gesagten ist abzunehmen, dass reines Terpentinöl nicht lange mit atmospärischer Luft in Berührung zu stehen braucht, damit dessen ⊕-Haltigkeit in der angegebenen Weise sich ermitteln lasse; ja ich finde, dass schon das meiste im Han[illegible] vorkommende Oel so ⊕-haltig ist, um mit [illegible] Wasser nachweisbare Mengen von Was[illegible] erzeugen zu können.

Da auch die fetten Oele einen Theil des von ihnen aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffes noch im übertragbaren Zustand enthalten, so sollte man vermuthen, dass derselbe ebenfalls auf gesäuertes Wasser sich überführen liesse; die Ergebnisse meiner Versuche haben jedoch diese Vermuthung nicht bestätiget, wenigstens ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, durch Behandlung ⊕-haltiger flüssiger Fette mit gesäuertem Wasser auch nur Spuren von HO_2 zu erhalten. Die von mir untersuchten Substanzen waren das Mandel-, Mohn-, Oliven- und Leinöl, welche ich durch längere Berührung mit beleuchteter Luft so ⊕-haltig werden liess, dass sie mit Beihülfe von Blutkörperchen die Guajaktinktur auf das Tiefste zu bläuen vermochten.

Mit der Unfähigkeit der ⊕-haltigen fetten Oele Sauerstoff an gesäuertes Wasser abzutreten, scheint auch, das Unvermögen derselben zusammen zu hängen, wenn mit Wasser der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, die Bildung vom Wasserstoffsuperoxyd einzuleiten. In dieser Beziehung verhalten sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe auf eine den fetten Oelen genau entgegengesetzte Weise; denn wie jene den mit ihnen vergesellschafteten Sauerstoff an gesäuertes Wasser abtreten, so bestimmen sie auch den mit ihnen in Berührung stehenden Sauerstoff, mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden.

Steht einerseits Terpentinöl oder sonst ein flüssiger Kohlenwasserstoff und Wasser, andererseits ein fettes Oel und ebenfalls Wasser mit Luft in Berührung, so wird zwar in beiden Fällen das Auseinandergehen des neutralen atmosphärischen Sauerstoffes in ⊕ und ⊖ erfolgen, aber während im ersten Falle das auftretende ⊕ zwischen Terpentinöl und Wasser sich theilt, findet im zweiten Falle eine solche Theilung nicht statt d. h. nimmt das Wasser kein ⊕ auf, welche Verschiedenheit des Verhaltens wohl

auf nichts Anderes sich zurückführen lassen dürfte, als auf eine Verschiedenheit der Stärke, mit welcher einerseits die fetten Oele, andererseits das Terpentinöl und Wasser das auftretende $\oplus$ anziehen. Ist die Affinität der Fette zu $\oplus$ merklich grösser als diejenige des Camphens und des Wassers, so begreift sich, dass die Erstern mit O und Wasser kein HO_2 erzeugen und die gleichen $\oplus$-haltigen fetten Oele nicht einmal an gesäuertes Wasser ihren beweglichen Sauerstoff abtreten können.

Wenn nun nach obigen Angaben $\oplus$-haltiges Terpentinöl u. s. w. an gesäuertes Wasser beweglichen Sauerstoff abgibt, so sollte man vermuthen, dass durch längeres Behandeln mit der gehörigen Menge solchen Wassers dem Camphen sein ganzer $\oplus$-Gehalt entzogen werden könnte, was aber merkwürdiger Weise nicht der Fall ist, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Zum bessern Verständnisse derselben will ich jedoch vorerst an das Verfahren erinnern, welches ich schon seit Jahren zur Bestimmung der Menge des im Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoffes anwende und auf der Fähigkeit des Letztern beruhet, die Indigolösung zu entbläuen, d. h. deren Farbstoff zu Isatin zu oxidiren. Ist die Indigolösung so titrirt (mittelst Kalichlorates und Salzsäure), dass zehn Gramme derselben durch ein Milligramm thätigen Sauerstoffes entbläuet werden, bei welcher Verdünnung sie immer noch bis zur Undurchsichtigkeit tief gefärbt ist, so wird ein Gramm Terpentinöles, welches z B. 100 Gramme dieser Tinctur zu entbläuen vermag, zehn Milligramm oder $1^0/_0$ beweglichen Sauerstoffes enthalten. Da das besagte
n der Indigotinctur unlöslich und auch leichte
etztere ist, so müssen schon aus dieser
lüssigkeiten längere Zeit lebhaft z
verden, damit die vollständige E
rfolge. Hiezu kommt ab

ihren Löslichkeitsverhältnissen die Antozonide überhaupt ungleich langsamer als die Ozonide oxidirend auf den Indigo einwirken, wie wir diess z. B. an HO+⊕ und PbO+⊖ sehen, von welchen Superoxiden das Erstere trotz seiner Mischbarkeit mit der Indigotinctur Letztere nur langsam entbläuet, während das darin unlösliche Bleisuperoxid beim Schütteln diese Wirkung rasch hervorbringt.

Wurde ⊕-haltiges Terpentinöl, von welchem ein Gramm 250 Gramme der titrirten Indigolösung zu entbläuen vermochte, so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis eine frische Portion des Letztern mit dem gleichen Volumen dieses Oeles längere Zeit geschüttelt, den Aether mittelst Chromsäurelösung nicht mehr färbte, so bläuete das so behandelte Camphen mit Hülfe der Blutkörperchen doch immer noch die Guajaktinctur auf das Tiefste, wie auch ein Gramm des gleichen Oeles noch 124 Gramme der titrirten Indigolösung zu entfärben vermochte, woraus erhellt, dass das Camphen noch eben so viel beweglichen Sauerstoff enthielt, als es davon an das gesäuerte Wasser abgegeben hatte. Dass diese mit gesäuertem Wasser nicht verbindbare Sauerstoffhälfte noch im beweglichen Zustande sich befinde, geht schon aus der erwähnten Entfärbung der Indigotinctur und der Bläuung der Guajaklösung hervor; es lässt sich aber der gleiche Sauerstoff auch noch auf die schweflichte Säure, die Eisenoxidulsalze, auf einen Theil der Basis des Bleiessigs und noch andere oxidirbaren Materien übertragen. Anderes ⊕-haltiges Terpentinöl, von welchem ein Gramm 160 Gramme Indigolösung zu entfärben vermochte, ebenfalls so lange mit gesäuertem Wasser behandelt, bis es mit Letzterm kein HO_2 mehr erzeugte, entbläuete noch die 80-fache Menge Indigotinctur, und hiemit völlig übereinstimmende Ergebnisse lieferte jedes von mir bis jetzt untersuchte und an der Luft ⊕-haltig gewordene Terpentinöl, d. h. es konnte ihm mittelst gesäuerten Was-

·rs nur die Hälfte seines beweglichen Sauerstoffes ent- ›gen werden.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden im Ter- ›ntinöl enthaltenen Antheile beweglichen Sauerstoffes gegen ›säuertes Wasser weist auf eine Verschiedenheit ihrer erbindungszustände hin, zeigt mit andern Worten, dass e eine Sauerstoffhälfte inniger als die andere chemisch ›bunden sei. Da das Terpentinöl keine gleichartige Ma- rie, sondern ein Gemisch zweier isomerer Camphene ist ıd es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass jedem ›rselben die Fähigkeit zukomme, mit beweglichem Sauer- off sich zu beladen, so ist möglich, dass Letzterer an das ine dieser Oele minder stark als an das Andere gebunden t, so dass das eine Camphen seinen ⊕-gehalt an ge- ıuertes Wasser abtritt, während nach Art der flüssigen ›tte das andere Oel diess nicht thut. Es lässt sich aber ıch als möglich denken, dass jedes der Camphene zwei nander gleiche Sauerstoffmengen aufnähme, von denen die ine stärker als die Andere gebunden wäre.

Wie man leicht einsiehet, würde aus der ersten An- ıhme folgen, dass die beiden Camphene in gleichen Zeiten ıch mit gleichen Mengen beweglichen Sauerstoffes sich ›lüden, während die andere Annahme eine solche Gleich- ›it der Sauerstoffaufnahme nicht verlangt. Wäre erstere nsicht die richtige und bestände ein Zusammenhang zwi- hen der Fähigkeit eines Camphens, sein ⊕ an gesäuertes 'asser abzutreten und seinem Vermögen, den Sauerstoff ı bestimmen mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden, so üge auch nur dasjenige Camphen des Terpentinöles, mit elchem der auf das gesäuerte Wasser übertragbare Sauer- off verbunden ist, zu der besagten HO_2bildung bei, wäh- ·nd das andere Camphen wie die fetten Oele sich ver- elte. Der zweiten Annahme gemäss würden da-

beiden Camphene die Erzeugung von Wasserstoffsuperoxid verursachen.

Zur Beantwortung der vorliegenden Frage dürfte vielleicht als Anhaltspunkt die Thatsache dienen, dass der ⊕-gehalt von Terpentinöl, welches in Berührung mit Wasser längere Zeit der Einwirkung des beleuchteten atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt worden, nicht mehr zur Hälfte auf gesäuertes Wasser übertragbar ist, wie aus folgender Angabe erhellt. Auf 50 Gramme reinen Terpentinöles, mit eben so viel Wasser in Berührung gesetzt, liess ich unter häufigem Schütteln so lange beleuchteten atmosphärischen Sauerstoff einwirken, bis ein Gramm des Oeles die hundertfache Menge der titrirten Indigolösung zu entbläuen vermochte. Wurde nun das ⊕-haltige Terpentinöl so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis sich damit kein Wasserstoffsuperoxid mehr erzeugte, so entfärbte ein Gramm des Camphens noch volle 80 Gramme der titrirten Indigotinctur, woraus hervorgeht, dass anstatt der Hälfte nur ein Fünftel seines beweglichen Sauerstoffes auf gesäuertes Wasser sich übertragen liess. Kaum ist nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass das bei diesem Versuche dienende Wasser merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides enthielt, welche Thatsache einsehen lässt, wesshalb in dem Terpentinöle weniger als die Hälfte auf saures Wasser übertragbaren Sauerstoffes sich vorfand: das fehlende ⊕ war zum Wasser getreten, um damit HO_2 zu bilden. Dass mit gesäuertem Wasser unter häufigem Schütteln der Einwirkung der Luft ausgesetztes Terpentinöl nicht mit Sauerstoff sich beladet, welcher auf gesäuertes Wasser sich überführen liesse, bedarf eben so wenig ausdrücklicher Erwähnung als die Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen das mit reinem oder gesäuertem Wasser und der Luft in Berührung stehende Oel weniger beweglichen Sauerstoff aufnimmt, als diess das wasserlose Oel thut.

Wie zu erwarten stand, verhalten sich auch andere Camphene ähnlich dem Terpentinöle, wie z. B. das Wachholderöl, welches meinen früheren Angaben gemäss das Wasser so leicht zur Sauerstoffaufnahme, d. h. zur HO_2-bildung bestimmt. Wurde dieses Camphen, von welchem ein Gramm das Hundertfache der titrirten Indigolösung entbläuete, so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis sich damit kein HO_2 mehr erzeugte, so vermochte ein Gramm desselben noch 51 Gramme der Tinctur zu entfärben, woraus erhellt, dass auch in diesem Falle nur die Hälfte des im Wachholderöl enthaltenen beweglichen Sauerstoffes auf gesäuertes Wasser übergeführt werden konnte. Lavendelöl, von dem ein Gewichtstheil 135 Theile Indigolösung zu entfärben vermochte, entbläuete nach gehöriger Behandlung mit gesäuertem Wasser noch 90 Theile, woraus abzunehmen ist, dass von dem in diesem ätherischen Oel enthaltenen beweglichen Sauerstoff nur ein Drittel auf gesäuertes Wasser sich übertragen lässt.

Da es mir wahrscheinlich war, dass gleich dem Wasser auch das Terpentinöl in einem bestimmten Verhältnisse mit beweglichem Sauerstoff $(\oplus)$ sich verbinde, so suchte ich die grösste Menge kennen zu lernen, in welcher derselbe mit dem Camphen sich zu vergesellschaften vermag und wiederholte Versuche haben zu dem Ergebnisse geführt, dass die Beladung des Oeles mit solchem Sauerstoff nicht höher als bis zu $5{,}1 - 5{,}2\,^0/_0$ getrieben werden kann. Da während dieser Sauerstoffaufnahme als hauptsächlichstes Oxidationserzeugniss Harz sich bildet und hievon das untersuchte Oel ein Zwanzigstel enthielt, so ergab sich hieraus, dass annäherungsweise 90 Theile des nicht verharzten Camphens mit fünf Theilen beweglichen Sauerstoffes verbunden waren. Nimmt man nun an, dass ein Aequivalent (136) Terpentinöles als solches mit einem Aequivalent Sauerstoffes zusammentrete, so wären in 100 Theilen dieser Verbindung

5,5% —, in 95 Theilen also 5,2% beweglichen Sauerstoffes enthalten, was der durch den Versuch gefundenen Menge sehr nahe kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich der ⊕-gehalt besagter Verbindung nur langsam, wie aus der Thatsache abzunehmen ist, dass Terpentinöl mit 5% ⊕-Gehalt und ausgeschlossen von der Berührung mit atmosphärischer Luft nach sechsmonatlichem Stehen noch 3,2% beweglichen Sauerstoffes enthielt. Ungleich rascher findet diese Verminderung bei erhöheter Temperatur statt, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird. Liess man Terpentinöl von 5,1% ⊕-gehalt eine Stunde lang in siedendem Wasser verweilen, so enthielt es noch 2,6% —, nach dreistündiger Erhitzung 1,7% — und nach $4^{1}/_{2}$stündiger nur noch 1,3% übertragbaren Sauerstoffes, welche Abnahmen es wahrscheinlich machen, dass bei hinreichend lang fortgesetzter Erhitzung des Oeles dessen ⊕-gehalt gänzlich verschwinden würde. — Da erwähntermaassen der im Terpentinöl enthaltene bewegliche Sauerstoff nur zur Hälfte auf gesäuertes Wasser übertragbar ist, so war zu ermitteln, ob die bei der Erhitzung des Camphens erfolgende Abnahme beider Sauerstoffantheile gleichmässig oder anders erfolge und der Versuch hat gezeigt, dass Ersteres der Fall sei, wie daraus erhellt, dass das Terpentinöl, dessen ursprünglicher ⊕-gehalt durch einstündige Erhitzung von 5,1% auf 2,6% herabgesunken war, noch 1,35% beweglichen Sauerstoffes enthielt, nachdem es gehörig lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt worden, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass in allen den oben erwähnten Fällen der ⊕-gehalt des Terpentinöles mit Hülfe der titrirten Indigolösung bestimmt wurde.

Was aus dem bei der Erhitzung des ⊕-haltigen Camphens verschwindenden Sauerstoff wird, weiss ich dermalen noch nicht zu sagen; so viel aber ist sicher, dass

weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme gelten, wenn der im Terpentinöl u. s. w. enthaltene Sauerstoff unter Bildung von HO_2 auf das Wasser sich überführen liesse und wie die nachstehenden Angaben zeigen werden, lässt sich eine solche Uebertragung auch leicht bewerkstelligen.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist zwar bemerkt, dass weder das Terpentinöl noch irgend ein anderer flüssiger Kohlenwasserstoff, auch wenn noch so reichlich mit beweglichem Sauerstoff beladen, den Letztern an reines Wasser abzugeben vermöge, wie daraus erhellt, dass beim Schütteln solcher ⊕-haltigen Flüssigkeiten mit blossem Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes lässt sich jedoch diese Uebertragung rasch erzielen, dadurch nemlich, dass man anstatt des reinen Wassers Gesäuertes, am Besten Solches anwendet, welches etwa 2% Schwefel- oder Salpetersäure enthält.

Schüttelt man Terpentinöl von 2—3% ⊕-Gehalt mit seinem zwei- oder dreifachen Raumtheile gesäuerten Wassers nur wenige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Raumtheil dieser vom Oele getrennten Flüssigkeit mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Chromsäure einen Raumtheil Aethers beim Schütteln tief lasurblau färben. Da diese Reaction allein schon die HO_2-Haltigkeit des gesäuerten Wassers ausser Zweifel stellt, so ist die Angabe beinahe überflüssig, dass dasselbe unter ziemlich lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas die Lösungen der Permanganate sofort entfärbe, mit den Superoxyden des Mangans und Bleies Sulfate oder Nitrate und mit CrO_3 schwefel- oder salpetersaures Chromoxyd bilde.

Der Grund, wesshalb die stärkern Säuren das Wasser befähigen, dem Terpentinöl u. s. w. beweglichen Sauerstoff zu entziehen, scheint mir in ihrer grossen Neigung zu lie-

gezeigt, dass diese aus so eminent oxidirbaren Elementen zusammengesetzten Materien eine verhältnissmässig grosse Menge (das Terpentinöl volle 5%) Sauerstoffes in der Weise aufnehmen können, dass derselbe auf gewisse Körper, z. B. die schweflichte Säure, das Wasser u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht sich überführen lässt und in demjenigen Zustande sich befindet, in welchem der Sauerstoff zur Hälfte in den Superoxiden des Wasserstoffes und Bariums enthalten ist, wesshalb ich auch die genannten sauerstoffhaltigen Camphene als Antozonide bezeichnet habe.

Es gibt jedoch auch organische Materien, welche Oxidationswirkungen hervorbringen, die mir nur durch die Annahme erklärbar zu sein scheinen, dass sie zwar ebenfalls beweglich-thätigen Sauerstoff enthalten, aber von der Art, wie er in den Oxiden der edlen Metalle, dem Bleisuperoxide, der Uebermangansäure u. s. w. sich vorfindet, d. h. als Ozon, wesshalb solche organische Substanzen für mich Ozonide sind. Und obwohl ich schon in früheren Mittheilungen auf das Vorkommen des ozonisirten Sauerstoffes in organischen Materien aufmerksam gemacht habe, so dürfte es doch angemessen sein, diesen theoretisch interessanten Gegenstand hier etwas einlässlicher zu behandeln.

1. Ueber die Ozonhaltigkeit des blauen Guajakharzes. Das Guajak unterscheidet sich bekanntlich von allen übrigen Harzen dadurch, dass es sowohl durch den freien ozonisirten Sauerstoff als auch durch die Ozonide sofort gebläuet wird, während es gegen den gewöhnlichen Sauerstoff oder die Antozonide, z. B. gegen Wasserstoffsuperoxid, ⊕-haltiges Terpentinöl u. s. w. gleichgültig sich verhält. Die Entstehungsweise des blauen Guajaks und die Thatsache, dass es durch manche ozongierigen Materien sich wieder entfärben lässt, hat mich schon vor Jahren veranlasst, dasselbe als ein organisches Ozonid zu

⊕-haltig werden, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sie in diesem Zustande mit gesäuertem Wasser geschüttelt, ebenfalls einiges HO_2 bilden werden. Es ist bemerkenswerth, dass selbst bei sehr geringem ⊕-Gehalt das Terpentinöl doch schon so viel HO_2 erzeugt, um mit Hülfe des Aethers und der Chromsäure sich nachweisen zu lassen, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass Wasser, welches nur $1/_{40000}$ HO_2 enthält, ein ihm gleiches Volumen Aethers noch deutlich zu bläuen vermag. Schüttelt man Terpentinöl, das nur ein Tausendtel beweglichen Sauerstoffes enthält, mit dem gleichen Raumtheile gesäuerten Wassers einige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Volumen des letztern einen Raumtheil Aethers noch augenfälligst zu bläuen vermögen. Es lässt sich desshalb gesäuertes Wasser in Verbindung mit Aether und Chromsäure als Reagens auf den im Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff benützen, zu welchem Behufe man einige Volumina der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Raumtheile gesäuerten Wassers nur kurz zu schütteln und Letzteres mit Aether und Chromsäure zusammen zu bringen hat. Sind in dem Camphen u. s. w. auch nur winzige Mengen übertragbaren Sauerstoffes vorhanden gewesen, so wird der Aether schon merklich gebläuet erscheinen, wobei ich jedoch bemerken will, dass als Reagens auf ⊕ die frische Guajaktinktur in Verbindung mit Blutkörperchen an Empfindlichkeit das gesäuerte Wasser u. s. w. doch noch weit übertrifft. Aus dem Gesagten ist abzunehmen, dass reines Terpentinöl nicht lange mit atmospärischer Luft in Berührung zu stehen braucht, damit dessen ⊕-Haltigkeit in der angegebenen Weise sich ermitteln lasse; ja ich finde, dass schon das meiste im Handel vorkommende Oel so ⊕-haltig ist, um mit gesäuertem Wasser nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd erzeugen zu können.

wovon jedoch das Bittermandelöl insofern eine Ausnahme macht, als dasselbe merklich langsamer wirkt. Von den Eisenoxidulsalzlösungen, dem Schwefelwasserstoff und der arsenichten Säure ist bekannt, dass sie bereitwilligst freies oder gebundenes Ozon aufnehmen, und sie vermögen ebenfalls die blaue Guajaktinktur zu entbläuen, die Erstern beinahe augenblicklich, die Letztere etwas langsam. Auch fein zertheiltes Zink, Kadmium, Blei, Eisen, Nickel und Kupfer mit blauer Guajaktinktur geschüttelt, welche nur ein Hundertel conzentrirter Essigsäure enthält, entfärben beim Schütteln die Harzlösung ziemlich rasch. Vom Wasserstoffsuperoxid wissen wir, dass es den unorganischen Ozoniden: dem Bleisuperoxid, der Uebermangansäure u. s. w. Sauerstoff zu entziehen vermag und wenn nun HO_2 auch nicht sehr rasch entbläuend auf die Harzlösung einwirkt, so vermag es dieselbe doch noch zu entfärben, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen von zwei Portionen der gleichen blauen Tinktur die HO_2-haltige schon völlig entfärbt ist, während die andere noch tiefblau erscheint.

Alle die erwähnten Reactionen erklären sich genügend durch die Annahme, dass die blaue Harzlösung beweglichen und zwar ozonisirten Sauerstoff enthalte und derselbe ihr durch die genannten ozongierigen Substanzen entzogen werde, was selbstverständlich die Entbläuung der Tinktur zur Folge haben muss.

Bekanntlich entfärbt sich die gleiche Harzlösung auch ohne die Mitwirkung ozongieriger Materien, langsam in der Dunkelheit, etwas rascher im zerstreueten — und am Schnellsten im unmittelbaren Sonnenlicht, und eben so haben meine Versuche gezeigt, dass durch wiederholte Bläuung und spontane Entbläuung die Guajaktinktur die Fähigkeit verliert, durch das Ozon oder die Ozonide sich weiter bläuen zu lassen zum Beweise, dass in Folge dieser Vor-

gänge der chemische Bestand des Harzes verändert wird. Ohne Zweifel geschieht diess dadurch, dass der anfänglich mit dem Guajak vergesellschaftete beweglich-thätige Sauerstoff nach und nach wirklich oxidirend auf die Bestandtheile des Harzes einwirkt, welcher Oxidationsvorgang durch das Licht noch namhaft beschleuniget wird.

Bemerkenswerth ist das Vermögen der Alkalien und des Thalliumoxiduls die blaue Guajaktinktur sofort zu entfärben, welche Wirkung nach meinem Dafürhalten darauf beruhet, dass diese starken Basen den mit dem Harze vergesellschafteten beweglichen Sauerstoff bestimmen, rasch oxidirend auf das Guajak einzuwirken, was ich daraus schliesse, dass die mittelst Alkalien entbläuete Tinktur durch Neutralisiren mit Essigsäure nicht wieder gebläuet wird. Aber auch die kräftigern Mineralsäuren, selbst wenn stark mit Wasser verdünnt, verursachen beinahe augenblickliche Entfärbung der blauen Harzlösung, ohne dass deren Bläuung durch die Neutralisation der Säuren wieder zum Vorschein käme.

2. Ueber den beweglich-thätigen Sauerstoff des Chinons. Eine der merkwürdigsten organischen Materien ist das Chinon und zwar hauptsächlich desshalb, weil seine wässrige Lösung eine Reihe chemischer Wirkungen hervorbringt, welche durch das Ozon, die Ozonide, das Chlor und das Brom verursacht werden und von denen am bemerkenswerthesten die Folgenden sind: Bläuung der Guajaktinktur*), des mittelst Ferrocyankalium- und Eisenvitriollösung erhaltenen weissen Niederschlages, des freien und an Alkalien gebundenen Indigoweiss, der durch Was-

*) Herr Schaer aus Bern, einer meiner früheren Zuhörer, hat diese Reaction des Chinons zuerst beobachtet, welche in Verbindung mit einigen andern Thatsachen ihn vermuthen liess, dass dasselbe ein organisches Ozonid sein dürfte.

serstoffschwefel (HS_2) entfärbten Indigotinktur (ein für die Nachweisung des in irgend einer Materie enthaltenen beweglichen Sauerstoffes höchst empfindliches und daher empfehlenswerthes Reagens) und des angesäuerten Jodkaliumkleisters; rothgelbe Färbung der farblosen wässrigen Lösung des Brasilins mit starker gelber Fluorescenz (man sehe eine andere Mittheilung über das Brasilin), Röthung der farblosen wässrigen Lösung des Hämatoxylins, anfängliche Röthung und dann tiefe Bräunung des Anilins, Bräunung der wässrigen Pyrogallus-, Gallus- und Gerbgallussäurenlösung, Ueberführung der Ferrocyan- in Ferridcyanwasserstoffsäure, wozu noch die schon bekannte Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Oxidation der schweflichten zu Schwefelsäure kommt. Fein zertheiltes Zink, Kadmium, Blei, Eisen und Kupfer mit wässriger Chinonlösung einige Zeit geschüttelt, berauben dieselbe der Fähigkeit, die Guajak-Tinktur und den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen oder irgend eine der oben erwähnten Reactionen hervor zu bringen.

Je nachdem man von der ältern oder neuern Ansicht über die Natur des Chlors ausgeht, wird man entweder die sämmtlichen durch die wässrige Chinonlösung verursachten Reactionen als Oxidationswirkungen ansehen oder aber nur einen Theil derselben, während andere Reactionen auf eine durch das Chinon bewerkstelligte Wasserstoffentziehung zurückgeführt werden müssen, wie z. B. die Bläuung des Indigoweiss, die Zersetzung des Jodwasserstoffes u. s. w. Die Bläuung der Guajaktinktur, Bräunung der Pyrogallussäurelösung, Oxidation von SO_2 zu SO_3 u. s. w. muss jede Theorie als Sauerstoffwirkungen ansehen, wobei es sich von selbst versteht, dass diejenigen, welche die heutige Chlortheorie per analogiam auch zur Erklärung der durch das Chinon hervorgebrachten Oxidationswirkungen anwen-

den, den hiezu nöthigen Sauerstoff vom Wasser beziehen müssen.

Da ich bekanntlich den Davy'schen Lehren nicht huldige und der Ansicht bin, dass das Chlor übertragbaren und zwar ozonisirten Sauerstoff enthalte, so muss ich auch die durch das Chinon hervorgebrachten Wirkungen anders deuten, als diess die heutige Theorie thut. Für mich ist diese Materie eine Verbindung, in welcher die Hälfte ihres Sauerstoffes im beweglich-thätigen Zustande sich befindet und wenn bei Gegenwart von Wasser das Chinon z. B. die schweflichte Säure zu Schwefelsäure oxidirt unter Bildung von Hydrochinon, so geschieht diess nach meiner Ansicht gemäss der Gleichung: $C^{12} H^4 O^2 \ominus^2 + 2 SO^2 + 2 HO = (C^{12} H^4 O^2 + 2 HO) + 2 SO_3$. Nach dieser Betrachtungsweise gleichen das gelbe Chinon und das farblose Hydrochinon ($C^{12} H^4 O^2 + 2 \ominus$ und $C^{12} H^4 O^2 + 2 HO$) dem Indigoblau und Indigoweiss, welche ich als $C^{15} H^5 NO + \ominus$ und $C^{15} H^5 NO + HO$ betrachte. In Uebereinstimmung mit diesen Annahmen schreibe ich daher alle die oben erwähnten durch das wässrige Chinon hervorgebrachten Wirkungen dem in dieser Verbindung enthaltenen thätigen Sauerstoff ($\ominus$) zu und lasse ich das Wasser in keinem Falle zersetzt werden.

Noch gibt es einige andere Thatsachen, welche zu Gunsten der Annahme sprechen, dass in dem Chinon beweglicher Sauerstoff enthalten sei, zu welchem insbesondere die Folgende zu zählen ist. Wird die von der Luft vollkommen abgeschlossene wässrige Chinonlösung der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt die anfänglich lichtgelbe Flüssigkeit bald an, (in Folge der eintretenden Bildung von Huminsubstanzen) sich zu bräunen, welche Färbung bei fortgesetzter Besonnung immer tiefer wird. Mit dieser Farbenveränderung geht auch der Verlust des oxidirenden Vermögens der Chinonlösung Hand

in Hand, so dass dieselbe nach hinreichend langer Beleuchtung weder die Guajaktinktur mehr zu bläuen noch irgend eine andere der oben erwähnten Reaktionen hervorzubringen vermag, während die in völliger Dunkelheit gehaltene und von der Luft völlig abgeschlossene Flüssigkeit die erwähnte Veränderung nur sehr langsam erleidet. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass diese Zersetzung des Chinons durch den in ihm enthaltenen beweglichen Sauerstoff bewerkstelligt werde, welcher unter dem erregenden Einflusse des Lichtes noch rascher als in der Dunkelheit auf die oxidirbaren Bestandtheile der mit ihm verbundenen organischen Materie einwirkt, in Folge dessen huminartige Substanzen entstehen.

Eine weitere hieher gehörige Thatsache ist die, dass auch bei vollkommenem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffes die frische wässrige Chinonlösung unter Verlust ihres oxidirenden Vermögens sich augenblicklich tief bräunt, wenn man in dieselbe Kali, Natron u. s. w. einführt, welche Wirksamkeit der Alkalien wahrscheinlich darauf beruhet, dass sie ihrer grossen Neigung halber mit Huminsubstanzen sich zu verbinden, den beweglichen Sauerstoff des Chinons bestimmen, auf dessen Elemente rasch oxidirend einzuwirken.

Kaum ist daran zu zweifeln, dass auch alle chlorhaltigen Substitutionsproducte des Chinons wie letzteres selbst sich verhalten werden, was das Perchlorchinon wenigstens betrifft, so bringt es nach meinen Versuchen alle die oben erwähnten Oxidationswirkungen hervor.

3) Ueber die Verbindbarkeit des Cyanins mit Ozon. Vor einigen Jahren suchte ich darzuthun (man sehe die Verhandlungen der Baslerischen naturforschenden Gesellschaft Bd. IV, Seite 189), dass das Cyanin unter Entbläuung mit dem Ozon als solchem sich vergesellschaften lässt und aus dieser Verbindung durch eine Reihe ozongieriger Substan-

zen: Pyrogallussäure u. s. w. wieder abgeschieden werden könne. Auf diese Arbeit verweisend, will ich nur noch beifügen, dass ausser den dort erwähnten Materien auch das Hämatoxylin, Brasilin und Anilin den thätigen Sauerstoff dem Cyaninozonid sofort zu entziehen und daher die farblose wässrige Lösung dieser Verbindung augenblicklich zu bläuen vermögen. Auch ist am gleichen Orte gezeigt, dass die Lösung des ⊖haltigen Cyanins bald die Fähigkeit von selbst verliere, durch die genannten Substanzen sich bläuen zu lassen und zwar ebenfalls wieder rascher im Licht als in der Dunkelheit, eine farblose Flüssigkeit liefernd, welche im Dunkeln des gänzlichen unverändert bleibt, im Sonnenlicht aber, auch bei vollkommenem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffes, ziemlich rasch sich bläuet in Folge der Erzeugung eines blauen Farbstoffes, den ich vorläufig seiner Entstehungsweise halber Photocyanin genannt. Ich habe schon damals die Vermuthung geäussert, dass auch die Photocyanin erzeugende Substanz beweglichen Sauerstoff enthalte und dieser es sei, welcher unter dem Einflusse des Lichtes zur oxidirenden Thätigkeit angeregt und dadurch die Bildung des Photocyanins bewirkt werde. Meine seitherigen Versuche haben gezeigt, dass schon kleine Mengen von Pyrogallus-, Gallus- und Gerbgallussäure der besagten farblosen Flüssigkeit das Vermögen entziehen, im Lichte Photocyanin zu erzeugen und da dieselbe unter diesen Umständen gerade so gebräunt wird wie die wässrigen Lösungen der genannten Säuren durch das Ozon oder die Ozonide, so dürfte man hieraus wohl schliessen, dass die Pyrogallussäure u. s. w. den in der Photocyanin erzeugenden Materie enthaltenen beweglichen Sauerstoff aufnehme. Beizufügen ist noch, dass das Hämatoxylin, Brasilin und Anilin in ähnlicher Weise wirken wie auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur durch die in Rede stehende Flüssigkeit gebläuet wird.

Die in der Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur farblos bleibende Lösung der Photocyanin erzeugenden Materie färbt sich in der Siedhitze anfänglich violet, später blau und geht dann farblos durch ein doppeltes Filtrum, auf welchem das ausgeschiedene und in Weingeist mit gleicher Farbe sich lösende Pigment zurückbleibt, vom Photocyanin jedoch schon dadurch sich unterscheidend, dass es durch die Säure entfärbt wird. Die durchgelaufene farblose Flüssigkeit bleibt ungebläuet wie lange man sie auch der Einwirkung des Lichtes aussetzen mag, wie sie auch nicht mehr durch Pyrogallussäure gebräunt wird oder die durch HS_2 entfärbte Indigotinctur zu bläuen vermag u. s. w. Aehnlich der Wärme wirken die Alkalien, welche die fragliche Flüssigkeit anfänglich violett und bei längerer Einwirkung grün färben. So verändert geht sie ebenfalls farblos durch ein doppeltes Filtrum (einen grünen im Weingeist löslichen Farbstoff zurücklassend) und ist unfähig geworden, im Licht Photocyanin zu erzeugen oder die oben erwähnten Reactionen hervorzubringen.

4. Ueber die Verbindbarkeit des ölbildenden Gases mit Ozon. Vor vielen Jahren schon habe ich gezeigt, dass beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur sofort zu einer Verbindung zusammentreten, welche in Wasser gelöst eine Reihe von Oxidationswirkungen hervorzubringen z. B. für sich allein Jod aus dem Jodkalium unter gleichzeitiger Bildung von Aethylenjodür auszuscheiden, desshalb den Jodkaliumkleister zu bläuen, die schweflichte — in Schwefelsäure zu verwandeln, den aus Ferrocyankalium — und Eisenvitriollösung erhaltenen weissen Niederschlag wie auch die durch HS_2 entfärbte Indigolösung zu bläuen vermag. Diese oxidirende Wirksamkeit besagter Lösung verschwindet jedoch wieder von selbst und zwar rascher im Sonnenlicht als in der Dunkelheit unter Bildung von Ameisensäure und einer beissend riechenden und schmeckenden Materie von

noch unbekannter Zusammensetzung. Alle diese Thatsachen scheinen mir zu der Annahme zu berechtigen, dass das Ozon als solches mit dem Aethylen sich vergesellschafte, diese Verbindung aber unmittelbar nach ihrer Bildung anfange in Ameisensäure u. s. w. sich umzusetzen. Nach meinen Versuchen entstehet bei der langsamen Verbrennung des Aethers ausser Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und der beissenden Materie noch Wasserstoffsuperoxyd und Aethylenozonid, woher es kommt, dass das mit den frischen Erzeugnissen der erwähnten Verbrennung beladene Wasser mit Jodkalium Aethylenjodür zu erzeugen und den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag, welche Eigenschaft das Wasser aber wieder verliert, langsam in der Dunkelheit, rascher im Lichte.

Die im voranstehenden beschriebenen Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass es noch andere organische Verbindungen gebe, welche ähnlich dem blauen Guajak, Chinon u. s. w. sich verhalten und als organische Ozonide betrachtet werden dürfen. Da alle die bis jetzt bekannt gewordenen Materien dieser Art die Eigenschaft besitzen, unter dem Einflusse des Lichtes ziemlich rasch eine Umsetzung zu erleiden, welche in den meisten Fällen von einer augenfällig optischen Veränderung (Färbung oder Entfärbung) begleitet ist, so dürfte wohl von den meisten organischen Substanzen, welche unter völligem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffes der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, derartige Farbenwandelungen erleiden, vermuthet werden, dass sie beweglichen Sauerstoff enthalten. Selbstverständlich würde aber eine solche Thatsache nur als erster Anhaltspunkt für weitere Versuche dienen, durch welche die Vermuthung entweder zur Gewissheit erhoben oder deren Irrigkeit dargethan würde.

Um schliesslich noch ein Wort über die Wahrscheinlichkeit der Annahme zu sagen, dass organische Materien

ozonisirten Sauerstoff als solchen enthalten können, erinnere ich an die Thatsache, dass auch das so eminent active Chlor als solches mit manchen organischen Substanzen in Verbindung zu treten vermag ohne denselben den mit ihm sonst so leicht verbindbaren Wasserstoff zu entziehen, und unlängst habe ich gezeigt, dass dasselbe Chlor mit dem äusserst leicht zersetzbaren Photocyanin sich so verbinden könne, dass jenes durch chlorgierige Materien (Sn Cl u. s. w.) wieder entzogen und der Farbstoff dadurch in Freiheit gesetzt wird. Wenn nun das mit so starken Affinitäten begabte Chlor (sei dasselbe ein einfacher oder sauerstoffhaltiger Körper) derartige Verbindungen eingehen kann, so sehe ich nicht ein, warum diess nicht auch der ozonisirte Sauerstoff zu thun vermöchte.

V.

Einige Angaben über das Guajakharz.

Ich habe in frühern Mittheilungen die alkoholische Lösung dieses Harzes als ein sehr empfindliches Reagens auf freies und gebundenes Ozon und in Verbindung mit Blutkörperchen auch auf den in organischen Materien: Terpentinöl, flüssigen Fetten, Harzen u. s. w. als Antozon enthaltenen beweglichen Sauerstoff mit der Bemerkung empfohlen, dass zu diesem Behufe immer nur die frisch bereitete Tinctur anzuwenden sei, wenn dieselbe den möglichst hohen Grad von Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit besitzen soll.

Der Grund hievon ist ein mehrfacher. Die Hauptursache, welche das in Weingeist gelöste Guajak unfähig zu machen vermag, mit dem ozonisirten Sauerstoff eine blaue Verbindung hervorzubringen (auf welcher Eigenschaft

die Anwendbarkeit dieser Lösung als Reagens beruhet) ist das Licht, wie diess die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen werden. Setzt man bei vollkommenem Ausschlusse der atmosphärischen Luft frisch bereitete Guajaktinctur, welche ein Hundertel Harz enthält und durch die Ozonide: Bleisuperoxid, Permanganatlösung u s. w. augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuet wird, nur wenige Stundenlang der Einwirkung des unmittelbaren und möglichst kräftigen Sonnenlichtes aus, so verliert sie unter diesen Umständen vollständig und unwiederbringlich die Eigenschaft, durch das Ozon, die Ozonide oder durch ⊕-haltige Flüssigkeiten (HO_2, Terpentinöl u. s. w.) unter Beisein. von Blutkörperchen gebläuet zu werden. Worauf diese auffallende Veränderung des Guajaks beruhet: Ob auf einer isomeren Modification des Harzes oder etwas Anderem, muss ich für jetzt noch unentschieden lassen; nur so viel sei bemerkt, dass die anfänglich beinahe farblose Lösung (mit durchsichtigem und schwach gefärbtem Harze bereitet) unter dem Einflusse des Sonnenlichtes um ein weniges gelblicher sich färbt. An der besagten Veränderung hat die Wärme keinen Theil, wie daraus erhellt, dass jene nicht statt findet, wenn die Guajaktinctur in Flaschen, die mit schwarzem Papier umklebt sind, beliebig lange der Einwirkung des stärksten Sonnenlichtes ausgesetzt wird, wesshalb kaum nöthig ist, ausdrücklich zu bemerken, dass die in der Dunkelheit und in luftfreien Gefässen Monate lang aufbewahrte Harzlösung durch die Ozonide u. s. noch eben so tief als die frisch bereitete Tinctur sich bläuet.

Eine andere Ursache, welche die Reactionsangaben einer ältern Tinctur trüglich machen kann, ist das Vermögen dieser Harzlösung, selbst in schwachem zerstreuten Lichte atmosphärischen Sauerstoff aufzunehmen, wodurch sie allmählig die Eigenschaft erlangt, beim Zufügen von

Blutkörperchen sich zu bläuen wie auch den Jodkaliumkleister unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung ebenfalls blau zu färben, welche Reactionen auf das Vorhandensein kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxid hinweisen. Nach meinen Versuchen begünstiget bekanntlich die Anwesenheit von Camphenen, Harzen u. s. w. im Weingeiste, der mit atmosphärischer Luft in Berührung steht, die Bildung von HO_2, welche Wirksamkeit auch dem Guajak zukommt. Setzt man unter häufigem Schütteln frisch bereitete Guajaktinctur von nur 1% Harzgehalt bei Gegenwart atmosphärischer Luft der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes aus, so bringt sie schon nach wenigen Tagen alle Reactionen des genannten Superoxides hervor (selbst die so karakteristische, mit Hülfe der Chromsäure den Aether lasurblau zu färben) ohne jedoch durch Blutkörperchen sich bläuen zu lassen, was sie aber beim Zufügen frisch bereiteter Harzlösung thut. Dass die erstere Tinctur für sich allein durch Blutkörperchen nicht mehr gebläuet wird, rührt von der Wirkung des Sonnenlichtes her, welches erwähntermaassen die Bläuungsfähigkeit des gelösten Harzes ziemlich rasch aufhebt, während das so veränderte Guajak gleich den übrigen Harzen unter der Mitwirkung des Lichtes immer noch den vorhandenen Sauerstoff anzuregen vermag, mit Weingeist Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Wirkt der Sauerstoff bei schwachem zerstreueten Licht auf die Guajaklösung ein, so haben sich unter diesen Umständen schon nachweisbare Mengen des Superoxides gebildet, ehe noch die Bläuungsfähigkeit der Tinctur durch besagtes Licht völlig zerstört ist, welche sich daher auch noch durch Blutkörperchen bläuen lässt.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss unmittelbares Sonnenlicht das Verhalten des in Weingeist gelösten Guajaks verhältnissmässig rasch verändert, so ist wohl für gewiss anzunehmen, dass auch zerstreuetes Licht, wenn

auch langsamer, doch die gleiche Wirknng hervorbringe, wesshalb man jedenfalls am Sichersten gehet, frisch bereitete Guajaktinctur anzuwenden, wenn dieselbe als möglichst empfindliches und zuverlässiges Reagens auf thätigen Sauerstoff dienen soll. Die Thatsache, dass eine organische Materie im gelösten Zustand durch das blosse Licht nicht unwesentlich verändert wird, lässt vermuthen, dass auch noch andere vegetabilischen Substanzen unter ähnlichen Umständen, entweder isomer oder anderweitig umgewandelt werden und dass wir von solchen durch das Licht bewirkten Veränderungen noch so wenig wissen, mag hauptsächlich daran liegen, dass uns die Mittel fehlen, mit deren Hülfe derartige Stoffswandelungen ermittelt werden könnten.

So gross auch schon die Zahl der bekannten Thatsachen ist, welche die chemische Wirksamkeit des Lichtes darthun, so muss man doch zugeben, dass die theoretische Photochemie immer noch in einem embryonischen Zustande sich befindet, der um so bedauerlicher ist, als die unzähligen in dem lebenden Organismus der Pflanzen stattfindenden Stoffswandelungen so lange ein unauflösliches Räthsel bleiben müssen bis durch die Entdeckung fundamentaler photochemischer Thatsachen die chemische Thätigkeit des Lichtes uns zum bessern Verständniss gebracht sein wird. Für jetzt ist uns wenig mehr bekannt als die materiellen Bedingungen, an welche das Wachsthum der Pflanzen d. h. die Bildung vegetabilischer Materien geknüpft ist; wie aber durch die lebendige Zelle aus Kohlensäure, Wasser, einigen Stickstoffverbindungen und mineralischen Substanzen ein Heer verschiedenartigster Stoff gebildet werden, davon wissen wir noch nichts und nur so viel ist sicher, dass das Agens des Lichtes dabei eine noch tiefer gehende Rolle spielt als selbst die Wärme. Es bietet daher der Chemismus der Pflanzenwelt ein Forschungsgebiet dar, auf welchem

sicherlich noch die grössten Entdeckungen in Aussicht stehen, die einmal gemacht, nicht fehlen können, auch auf viele noch dunkele Erscheinungen der unorganischen Chemie ein erhellendes Licht zu werfen.

VI.

Ueber das Brasilin und dessen Fluorescenz.

Für den Handel wird seit einiger Zeit Brasilin in der hiesigen Geigy'schen Farbenfabrike dargestellt, dem sie die empirische Formel $C^{44} H^{20} O^{14}$ gibt, und durch die Güte des Herrn Geigy in Besitz dieses Chromagens gesetzt, habe ich damit gelegentlich einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse für den Chemiker und Physiker von einigem Interesse sein dürften.

Zunächst sei bemerkt, dass das Geigy'sche frisch bereitete reine Brasilin honiggelbe Krystalle darstellt, welche ein schwefelgelbes Pulver liefern und in vollkommener Dunkelheit auch diese Färbung behalten, nicht aber im Lichte, für welches das Brasilin äusserst empfindlich ist. Legt man einen rein gelben Krystall in kräftiges Sonnenlicht, so erscheint er schon nach wenigen Minuten deutlich morgenroth, welche Färbung mit der Dauer der Besonnung immer tiefer wird und ist das feingepulverte Chromagen über Papier ausgebreitet, so färbt es sich in der Sonne beinahe augenblicklich gelbroth. Auch das zerstreuete Licht bringt diese Wirkung hervor, langsamer zwar, doch aber noch immer ziemlich rasch, woher es kommt, dass die in Gläsern aufbewahrten Brasilinkrystalle an den Wandungen ich röthen, während sie im Innern gelb bleiben. Dieser

so überaus grossen Empfindlichkeit gegen das Licht halber muss daher das Chromogen in völlig dunkeln Gefässen aufbewahrt werden, wenn es unverändert bleiben soll. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die mit Brasilinlösungen getränkten Papierstreifen im Lichte den gleichen Farbenwechsel zeigen. Worauf letzterer beruhe, ob auf einer durch den beleuchteten Sauerstoff bewirkten Oxidation oder einer isomeren Modifikation des Brasilins, wage ich noch nicht zu sagen und nur das sei bemerkt, dass die dem Sonnenlicht ausgesetzten Krystalle nicht nur auf der Oberfläche, sondern durch und durch sich röthen, welche Veränderung sie auch unter Wasser, Aether, Benzoe u. s. w. erleiden.

Das noch gelbe Brasilin löst sich etwas spärlich in Wasser auf, eine deutlichst süss schmeckende Flüssigkeit liefernd, die so gut als farblos ist, durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien tief geröthet wird, welche Färbung bei Zusatz von Säuren sofort in Gelb übergeht. In Weingeist und Aether löst sich das Brasilin etwas reichlicher als in Wasser und zwar mit lichtgelber Farbe, wobei zu bemerken ist, dass die letztere Lösung auch bei Gegenwart von Sauerstoff durch Ammoniakgas nicht geröthet wird, diess jedoch bei Zusatz von Wasser sofort thut, ohne dass aber der obenaufschwimmende Aether gefärbt würde.

Die wässrige farblose Brasilinlösung färbt sich an der Luft bald röthlich, später gelbroth werdend, mit welcher Farbenveränderung die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, mit goldgelbem Licht zu fluoresciren, welche Erscheinung um so stärker auftritt, je tiefer die Lösung sich färbt. An der frischen noch farblosen Flüssigkeit bemerkt man noch keine Fluorescenz, führt man aber mittelst einer Linse einen Lichtkegel in die Lösung ein, so lassen sich doch Spuren dieser Erscheinung wahrnehmen; es ist indessen wahrscheinlich, dass dem völlig reinen Brasilin keine Fluores-

cenz zukomme und dieselbe von kleinen Mengen einer ihm beigemengten Materie herrühre, entstanden in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf das Brasilin. Mit Hülfe der Ozonide lässt sich die Fluorescenz augenblicklich im stärksten Grade hervorrufen, am bequemsten so, dass man hundert Theile der farblosen Brasilinlösung mit einem Theile fein gepulverten Mangansuperoxides einige Augenblicke schüttelt und dann filtrirt. Wie der Braunstein und die übrigen Ozonide wirkt auch das Chinon auf die wässrige Brasilinlösung ein, während das Wasserstoffsuperoxid für sich allein gleichgültig gegen das Chromogen sich verhält, jedoch bei Anwesenheit von Platin die Wirksamkeit eines Ozonides zeigt. Zu erwähnen ist noch, dass die farblose Brasilinlösung durch die Ozonide nicht nur augenblicklich fluorescirend, sondern auch tief roth gefärbt wird.

Durch welche Mittel aber auch die Fluorescenz der besagten Lösung hervorgerufen worden sein mag, so ist sie nicht beständig und vermindert sich so, dass nach einigen Wochen auch die von der Luft vollkommen abgeschlossene Flüssigkeit nur noch schwach fluorescirt. Säuren heben die Fluorescenz augenblicklich auf, ohne dass dieselbe durch Neutralisation wieder zum Vorschein käme. Vorläufige mit Herrn Prof. Hagenbach angestellte Versuche haben dargethan, dass die in Rede stehende Fluorescenz durch alle sichtbaren Theile des Sonnenspectrums, das Roth inbegriffen, hervorgerufen wird, selbstverständlich aber mit verschiedener Stärke, worüber späterhin mein College genauere Mittheilungen machen wird. Die alkoholische und ätherische Brasilinlösung zeigt anfänglich keine Fluorescenz, erlangt jedoch diese Eigenschaft in augenfälliger Weise und zwar ebenfalls mit gelbem Lichte. Ueber die chemische Natur der fluorescirenden Materien lässt sich dermalen noch nichts sagen; da dieselbe aber

immer bei der Einwirkung oxidirender Agentien zum Vorschein kommt, so steht zu vermuthen, dass sie das Erzeugniss einer Oxidation des Brasilins, jedoch von umsetzbarer Natur sei, wie aus dem allmähligen Verschwinden der Fluorescenz zu schliessen, sein dürfte.

CHEMIE.

Ueber die Fluorescenz des mit Bleisuperoxyd behandelten Brasilins.

Von Prof. Ed. Hagenbach.

Die schöne schwefelgelbe Fluorescenz, welche Herr Professor Schönbein an dem mit Bleisuperoxyd behandelten Brasilin entdeckte, veranlasste mich, mit dieser Substanz einige Untersuchungen anzustellen. Indem die Lösung, in eine Geissler'sche Röhre gebracht, nur sehr wenig fluorescierte, so schloss ich daraus, dass die sehr brechbaren Strahlen des Spectrums bei dieser Substanz nicht in bevorzugtem Maasse die Fluorescenz hervorrufen. Diess bestätigte sich auch bei der Untersuchung der Fluorescenz im Sonnenspectrum. Die verschiedenen Strahlen des Spectrums wurden auf die Substanz geworfen, und das Fluorescenzlicht wurde dann mit Hülfe eines Prisma's analysiert. Hierbei zeigte es sich, dass alle Theile des sichtbaren Spectrums und in geringem Grade auch noch die zunächst dem Violet liegenden ultravioletten Strahlen die Fluorescenz hervorrufen, besonders stark die grünen Strahlen.*) Das Spectrum des Fluorescenzlichtes ist continuierlich; es

*) Etwa bei E ist das Maximum der Wirkung.

erstreckt sich vom Roth bis Grün, wenn die auffallenden Strahlen grün oder brechbarer als die grünen sind; sind jedoch die auffallenden Strahlen gelb, so besteht das Fluorescenzlicht nur aus gelb und roth, und wenn die auffallenden Strahlen roth sind, so ist das Spectrum des Fluorescenzlichtes auch nur auf diese Farbe beschränkt. Es bestätigt sich also auch hier der von Stokes ausgesprochene Satz, dass die Strahlen des Fluorescenzlichtes niemals brechbarer sind, als die des Lichtes, welches die Fluorescenz erregt.

Geschenke

an das

naturwissenschaftliche Museum

in den Jahren 1863 bis 1866

---

1. Geldbeiträge.

Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1863	Fr.	300. —
Von l. Museums-Verein, desgl.	„	850. —
Von demselben für Anschaffung einer Luftpumpe	„	533. —
Aus E. E. Trauerhause	„	500. —
Von Z. Z. für das physikalische Kabinet . .	„	100. —
Von Hrn. Rathsh. P. Merian zur Verwendung für die Bibliothek	„	1000. —
	Fr.	3283. —
Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1864	Fr.	300. —
Von l. Museums-Verein, desgl.	„	850. —
Transport .	Fr.	1150. —

Transport .	Fr.	1150.	—
Von Hrn. Prof. Ed. Hagenbach für das physik. Kabinet, Ertrag einer öffentlichen Vorlesung . . . . , ...	„	770.	—
Von Hrn. Prof. K. Streckeisen für das physik. Kabinet	„	300.	—
Von Frau Fürstenberger-Debary, desgl. . .	„	200.	—
Von Hrn. Rathsh. P. Merian für die Bibliothek	„	1000.	—
	Fr.	3420.	—
Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1865	Fr.	300.	—
Von l. Museums-Verein, desgl.	„	850.	—
Von demselben für Anschaffung eines Mystriosaurus	„	950.	—
Von demselben ausserordentlicher Beitrag für das physik. Kabinet	„	2000.	—
Von Hrn. Prof. Ed. Hagenbach von einer physikalischen Expertise	„	500.	—
Von Hrn. Dr. Fritz Burckhardt	„	26.	05
Von Hrn. Rathsh. P. Merian für die Bibliothek	„	1000.	—
	Fr.	5626.	05
Von l. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1866	Fr.	300.	—
Von l. Museums-Verein, Jahresbeitrag für die naturhistor. Sammlungen für 1866 . . .	„	700.	—
Von demselben, Jahresbeitrag für das physik. Kabinet	„	400.	—
Von demselben, desgl. für das chemische Laboratorium	„	400.	—
Transport .	Fr.	1800.	—

Transpo

Von l. akademischen Gesellschaft, Beiträg
die naturhistor. Sammlungen . . .

Von ders. für das physik. Kabinet . . .

Von ders. für das chemische Laboratoriu

Von Hrn. Rathsh. P. Merian für die Biblio

2. Für die zoologische Sa

Von Hrn. L. Coulon in Neuchatel:
Penelope adspersa. Tschudi aus Per

Von Hrn. S. Gysin, Missionar in Silo, Sü
Asinus Quagga.

Von Hrn. Adolf Vischer in Shangai:
2 grosse chinesische Bockkäfer (Bat
Conchylien von Shangai.
Vogelnest von der Insel Elephanta b

Von Hrn. Dr. Christoph Burckhardt:
Fringilla cannabina.
Athene Noctua.
Hypudaeus glareolus.
Hypudaeus amphibius.
Arvicola arvalis.
Salamandra atra. Laur.
Triton cristatus. Laur.
Triton punctatus. Latr.
Triton alpestris. Laur.
Triton spec.
Crocidura araneus ♂ u. ♀.
Grus carunculata vom Cap.

Von Hrn. Dr. Ludw. Imhoff:
Vespertilio murinus.

Amphibien und Vögel aus Ceylon.

Sorex vulgaris. ♂.

Von Hrn. Präparator G. Schneider:

Pavo cristatus. ♂ aus Pondichery.

Picus melanochloros. Wagl. ♂ aus Südamerika.

Centrurus erythrops. Vieill. ♂ aus Bahia.

Fringilla spinus. L. ♂. aus der Schweiz.

F. citrinella. L. ♂. aus der Schweiz.

Von Hrn. Emil Forcart-Bœlger:

Seestern und Conchylien.

Von Hrn. Franz Seul:

Dreissena polymorpha und

Neritina fluviatilis aus dem Kanal bei Hüningen.

Von Frau Wittwe Hasler:

33 Stück ausgestopfte Vögel.

Von Hrn. J. Maurice-Gysin:

Eine Koralle.

Von Hrn. Bernh. Riggenbach, Stud.:

Carinaria mediterranea von Neapel.

Von Hrn. F. VonderMühll-Vischer:

Ein Rehbock.

Von Hrn. Dr. Gust. Bernoulli in Guatemala:

Prinodon Wilberti. Müll.

Cervus mexicanus. Cuv. jung.

Mustela spec.

Ateles spec.

Didelphis cancrivora.

Myrmecophaga tamandua.

Eier von Stix-perlata.

Säge eines Sägefisches.

Alligator punctulalus. Gray.

Dasypus n. sp. ♂ und ♀.

Sciurus.

Land- und Meeresconchylien, sämmtlich aus Guatemala.

Von Hrn. Bossart, Photograph:
Ostrea virginica. Lam. von Baltimore

Von Hrn. Oberst Emil Frey in Aarau:
700 Exempl. schweiz. Hymenopteren.
Exotische Schmetterlinge.

Von Hrn. Bischoff-Ehinger:
Eine Sammlung europäischer Orthopte

Von Hrn. Altbürgermeister J. J. Burckhar
Ein Hornussen-Nest.

Von Fräulein Elise Gerlach:
Grosse Python-Haut aus Afrika.

Von Hrn. Stœcklin:
Astropecten aurantiacus. und
Roche aus dem Mittelmeer.

Von Hrn. Albert Burckhardt, Med. Dr.:
Ardea Nycticorax.
Ardea comata.
Strix acadica.
Merops apiaster.
Gallina chloropus.
Gallinula porzana.

Von Hrn. Oberst Wilh. Geigy:
Alcedo ispida. ♂ von Basel.

Von Hrn. Mechanikus Gottl. Linder:
Luscinia philomela. ♂ von Basel.

Von Hrn. Prof. Ludw. Rütimeyer:
Nectarinea splendida.
Estrelda und verschiedene Vögel aus
Helix Quimperiana. Fér

Von Hrn. Dr. Friedr. Müller:
Boa imperator und
Crotalus horridus aus Guatemala.

Von Hrn. Friedr. Vest:
Schädel eines Hippopotamus.

Haut eines Leoparden.

Hörner von Antilope Melampus vom Fluss Casemance an der Westküste von Afrika und

eine Sammlung von Kleidungsstücken, Waffen und Geräthschaften der umliegenden Negerstämme.

Von Hrn. Friedr. Weber-Bischoff:

Mumie eines jungen Nil-Krokodils

Von Hrn. Eduard Stæhelin:

Westindische Insekten.

Von Hrn. Conzertmeister Bargheer:

Verschiedene Conchylien.

3. Für die Mineralien- und Petrefacten-Sammlung.

Von Hrn. Friedr. Becker, Lehrer an der Gewerbeschule:

Eine Sammlung von Versteinerungen aus der Umgebung von Basel und andern Gegenden.

Von Hrn. Prof. Friedr. Miescher:

Versteinerungen aus der Umgegend von Lauenen, Kt. Bern.

Von Hrn. Prof. Aug. Socin:

Bruchstück eines Stosszahnes von Elephas primigenius von Grellingen.

Von Hrn. Nationalrath K. Ringier in Lenzburg:

Eine Anzahl versteinerter Knochen und anderer Petrefacten aus dem Muschelsandstein der Gegend von Lenzburg.

Von Hrn. Dr. Christoph Burckhardt:

Armknochen des Gresslyosaurus aus dem Keuper von Niederschönthal.

Schlüsselbein aus dem Muschelkalk von Warmbach.

Fucoiden u. s. f. aus dem Flysch des Prättigau und

verschiedene andere Versteinerungen.

Von Hrn Rathsherrn Leonh. Fininger:

Gebirgsarten vom Finsteraarhorn u

aus den Urner Alpen.

Von Hrn. Zeichnungslehrer L. Kelterbor

Gebirgsarten vom Gipfel des Uri-Ro

Von dem Museum in Lausanne:

Knochen von Ursus spelaeus aus de

in der Provence.

Von Hrn. Dr. Theod. Zschokke in Aarau:

Abguss von Clypeaster ægyptiacus.

clypus Osiris. Des. aus Aegypte

Von Hrn. Christoph Socin-Werthemann:

Grosses Exemplor von Ammonites

Wallenburg.

Von Hrn. Prof. Alb. Müller:

Eine Anzahl Versteinerungen aus

Basel.

Sammlung von Gebirgsarten aus den

und Umgegend.

Pflanzenabdrücke aus dem Ueberg

Vogesen.

Von Hrn. Rathsh. Peter Merian:

Verschiedene Mineralien und Verstei

Von Hrn. Prof. Arn. Escher von der Lint

Versteinerungen, Gypsdruse und Sch

gerien.

Von Hrn. Architekt Frey:

Vollständiges Skelett eines neuen S

bunten Sandstein von Riehen.

Schilder von Labyrinthodon von eben

Grosser Ammonit von Laufen.

Von Hrn. Prof. Schenk in Würzburg:

Pflanzenabdrücke aus dem fränkisch

Bonebed.

Von Hrn. Dr. W. G. A. Biedermann in Winterthur:

Testudo Escheri. Pict. Schildstück.

Mastodon angustidens, Zahn und

Ficus tiliæfolia. A. Braun aus der Molasse von Veltheim bei Winterthur.

Von Hrn. Schmidt-Lutringshausen:

Oel-Portrait von Rathsubstitut Dan. Bruckner, Verfasser der Merkwürdigkeiten der Landschaft Basel.

Von Hrn. Dr. Herm. Christ:

Versteinerungen von Houlgate bei Dives, Calvados.

Foraminiferen in Kreide-Feuerstein von Nordernei.

Von Hrn. Architekt Wartner:

Pflanzenversteinerungen aus dem bunten Sandstein von Pfalzburg.

Von Hrn. Dr. L. Imhoff:

Palæoniscus Freienslebeni aus Thüringen.

Von Hrn. Schalch, Goldarbeiter:

Versteinerungen aus dem Muschelkonglomerat von Thengen.

Von Hrn. Franz Soul:

Saurierwirbel aus dem Keuper von Niederschönthal.

Fossilien aus dem Torf von Wauwyl.

Von Hrn. Inspektor Burckhardt-Burckhardt:

Gebirgsarten aus den Alpen.

Von Hrn. Rathshr. J. J. Imhof:

Versteinerungen aus dem Wellenkalk der Bittersalzquellen von Grenzach.

Von Hrn. Stadtschreiber Hans Burckhardt, J. U. D.

Ammonit von Eugistein, Kt. Solothurn.

Von Hrn. G. Stehlin-Dobler:

Anzahl von Knochenüberresten des Gresslyosaurus aus dem Keuper von Niederschönthal.

Von Hrn. G. Burckhardt-Alioth:

Pflanzenversteinerungen aus der Boghead-Kohle.

Von den Zuhörern von Hrn. Prof. Alb. M
Dapedius cœlatus. Quenst. von Holzma
berg.

Von Hrn. Prof. Andr. Heussler-Ryhiner:
Lepidotus gigas. Ag. von Holzmaden.

Von Hrn. Prof. L. Rütimeyer:
Zahn von Hyotherium Meisneri. Mey.
Molière und
2 Zähne von Anchitherium aurelianu
Bohnerz von Württemberg.
Versteinerungen aus dem Neocomien
Kt. Uri.

Von Hrn. Dr. Wybert:
Goldstufe aus Kalifornien.

Von Hrn. Rathshr. Halter-Fæsch:
Grosses Stück fossiles Palmenholz, g
Neusätzen bei Basel.

Von Hrn. Dr. Alfr. Frey:
Zähne von Hyopotamus und Bruchstüc
kröte aus Muschelsandstein von B

Von Hrn. Ed. Hoffmann:
Gebirgsarten von verschiedenen Gipf
Thals.

Von Hrn. Wilh. Tschientschy:
Fischabdrücke im Lias der Rütihard b

Von Hrn. Stud. Breiting:
Zähne und Knochen aus dem Bonebed v
thal.

Von Hrn. R. Kaufmann-Neukirch:
Tropfsteine und Mondmilch aus der
Simmenthal.

Von Hrn. Dr. Friedr. Müller:
Gebirgsarten aus der Umgegend von T

Von Hrn. Bertholet, Lehrer am Gymnasium:
Versteinerungen aus dem Neocomien von Sissingen.
Von Hrn. Gillieron, Lehrer:
Ammonites Humphriesianus von Broc, Kt. Freiburg.
Von Hrn. Conzertmeister Bargheer:
Verschiedene Versteinerungen und Mineralien.
Von Hrn. Ed. Pagnard, Professeur à l'école normale de Porrentruy:
Schenkelknochen und Wirbel des Megalosaurus von Moutiers, Kt. Bern.
Von Hrn. Oberlieut. Chevillard in Hüningen:
Devonische Versteinerungen aus der Umgegend von Béfort.
Von Herrn Dr. Greppin;
Verschiedene Versteinerungen.

4. Für die physikalische und chemische Sammlung.

Von Hrn. Hofrath Wöhler in Göttingen:
Chemische Stoffe, Magnesium u. A.
Von Hrn. Bossart, Photograph:
Ein Stück chemisch reines Silber.
Von Hrn. Appellationsrath R. Geigy-Merian:
Krystallisirtes Cyanin und andere chemische Stoffe.
Von Hrn. H. Sainte Claire Deville in Paris:
2 Kilogr. Baryum-Superoxid.
Von Hrn. Scheurer-Kestner in Thann:
Verschiedene chemische Stoffe: Kalipermanganat, Traubensäure u. s. f.
Von Hrn. Peter Hagenbach:
Thermometer von 1755 von J. J. Bavier nach DuCrest.
Von Hrn. Mechanikus G. Linder:
Altes Thermometer nach DuCrest.

Von Hrn. Rathshr Eman. Burckhardt-Förs
Stanhope'sche Loupe.
Von Hrn. G. Kiefer-Bär:
Ein Pulverisateur.
Von Hrn. Telegraphencontroleur Heer:
Daniel'sche Batterie mit kleinen Zelle
Photographie einer Blitzplatte.
Von Hrn. Dr. Fritz Burckhardt:
Nivellirinstrument mit Compass.
Thermometer nach DuCrest.
Altes Weingeistthermometer nach Re
Apparate für subjective Farben.
Von Hrn. F. Becker, Lehrer an der Gewe
Logarithmenstab und Maassstab.
Von Hrn. Prof. Ed. Hagenbach:
Zwei Nicol'sche Prismen von Hartnac
Ein feines Thermometer in $^1/_8$ Grad ge
in Paris.
Eine mikroscopische Photographie un
Eine Anzahl physikalischer Gegenstän

5. Für die naturwissenschaftliche

Von der geologischen Commission der schv
Gesellschaft:
Beiträge zur geolog. Karte der Sch
1863—64. 4^0 mit Atlas-Fol.
Von dem Verein für Naturkunde des Herz
Jahrbücher XVII—XVIII. 1861—63.
Von der Société industrielle in Mülhausen
Bulletin XXXII—XXXV. 1862—65.
Von der naturkundigen Vereinigung in Bat
Tijdschrift XXIV—XXIX. 1. 1862—65
Von der deutschen geologischen Gesellsch
Zeitschrift XIV—XVII. 1862—65.

Von der Royal Society in London:

Proceedings. XII—XV. N°. 80—86. 1862—66.

Von der Chemical Society in London:

Journal. XV. 10—12. XIX. 1—9. 1862—66.

Von der zoologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M.

Der zoologische Garten. III. N°. 7—12. IV—VI. VII. Nr. 1—6. 1862—66.

Von dem Istituto Lombardo in Mailand:

Atti III. 9—20. 1862. 63. 4°.

Memorie. IX. 1863. 4°.

Atti della distribuizone dei Premj. 1863.

Rendiconti. I. II. 1864—65.

Annario 1864. 8°.

Von der Universität Christiania:

Schübeler, die Culturpflanzen Norwegens. 1862 4°.

M. Sars, Lophogaster typicus. 1862. 4°.

Hiortdahl og Irgens, Geologiska Undersögelser i Bergens Omegn. 1862. 4°.

Bœck, Graptolitherne. 1851. 4°.

M. Sars, Om Siphonodentalium vitreum. 1861. 4°.

— Geologiske og zoologiske Jagttagelser. 1863. 4°.

G. O. Sars Om en zoologisk Reise. 1863. 8°. u. 1864.

Siebke, entomologiske Reise. 1863.

Aarsberetning for. 1861. 1862.

Halvhundredaars-Fest. 1861.

Irgens og Hiordahl, Om de geologiske Forhold af Bergenhus Amt. 1864. 4°.

Blytt, Botanisk Reise. 1864.

Kierulf, Veiviser i Christiania Omegn. 1865. 4°.

M. Sars, Om de i Norge forkommend fossile Dyrelevninger fra Quartærperioden. 1865. 4°.

G. O. Sars, Norges Ferskvands Krebs dyr. I. 1865. 4°.

Von dem zoologisch-mineralog. Verein in Regensburg:

Correspondenzblatt. XVI—XIX. 1862—65.

Abhandlungen. IX. 1864.

Von der Royal Society etc. in Dublin:

Dublin quarterly Journal of scienc.
bis 1865.

Von der physik. medicinischen Gesellscha

Naturwissenschaftliche Zeitschrift Il
1862—66.

Von der Senckenbergischen naturf. Gesell
furt a. M.

Abhandlungen. IV. 2—4. V. 1. 2. 186

Von der Royal Institution in London:

Notices of the Proceedings. III. 1. 2.-

Von dem naturhistor. Verein der preussis

Verhandlungen. XIX.—XXII. 1862—6

Von der Société des Sciences nat. de Lux

Société des Sc. nat. V—VIII. 1862—6

Von der Société d'Agriculture etc. de Ly

Annales 3. Ser. IV.—VII. 1860—63.

Von der Académie des Sciences de Lyon:

Mémoires. Classe des Sciences. 1861—

— Classe des Lettres 1860—6

Bulletin. 1865.

Von der K. Gesellschaft der Wissenschaft

Nachrichten. 1862—65.

Von der naturfor. Gesellschaft in Bern:

Mittheilungen. No. 497—602. 1862—66

Von der naturf Gesellschaft zu Görlitz:

Abhandlungen. XI. sammt Karte. XII.

Von dem naturhist. Verein Lotos in Prag:

Lotos. VIII.—XIV. 1858—1862.

Von der K. Akademie der Wissenschaften

Verhandelingen. VIII.—X. 1862—64. 4

Verslagen en Mededeelingen. 1862—66

— — Afdeeling Letterkunde. I

Jarbœk for 1861—65.

Processen Verbaal. 1865—66.
Catalogus van der Boekerij II. 1. 1866.
Von der Società italiana di Scienze naturali in Mailand:
Atti. IV.—IX. 1. 1863—66.
Von der Société imp. des Naturalistes de Moscou:
Bulletin. XXXV.—XXXIX. 1. 1862—66.
Von dem Verein für Naturkunde in Pressburg:
Correspondenzblatt. I. II. 1862. 63.
Von dem geognost. montanist. Verein für Steiermark:
12. Bericht 1863.
Zollikofer, geolog. Verhältnisse von Unter-Steiermark. 1862. 4°.
Zollikofer und Gobanz, Höhenbestimmungen in Steiermark. 1864. 4° nebst Karte.
Stur, die neogenen Ablagerungen im Gebiete der Mürz. 1864. 4°.
Von der K. Akademie der Wissenschaften in Wien:
Sitzungsberichte der mathem. naturwissensch. Classe. XLV.—LII. 1862—65. Register v. B. 43—50.
Almanach. 1863—65.
Von dem naturhistor. Landesmuseum in Karnten:
Jahrbuch. 1862—65.
Von der k. geologischen Reichsanstalt in Wien:
Jahrbuch. XII.—XVI. 3. 1861—66. 4°.
Generalregister der ersten 10 Bände. 1863. 4°.
Hörnes, die fossilen Mollusken des Tertiärbeckens von Wien. II. 5. 6. 1864. 4°.
Von der Linnean Society in London:
Transactions XXIII.—XXV. 2. 1861—65. 4°.
Journal of the Proceedings. Zoology. VI.—IX. 1861 bis 1866.
Botany VI.—IX.
Adress. 1862.

Von dem physikalischen Verein in Frankfurt a. M.:
Jahresbericht für 1861—62 bis 1864—65.
Böttiger und Oppel, Beglückwünschungschrift zur Jubelfeier der Senckenbergischen Stiftung. 1863.

Von dem naturhistor. medizin. Verein in Heidelberg:
Verhandlungen. III. 1. 5. IV. 1. 2. 1863—66.

Von der zoologisch-botanischen Gesellschaft in Wien:
Verhandlungen. XII.—XV. 1862—65.
Register zu Bd. V.—X. 1862.

Von der naturhistor. Gesellschaft zu Hannover:
12.—14. Jahresbericht. 1863—65. 4⁰.

Von der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin:
Monatsberichte aus den Jahren 1862—65.

Von der K. Akademie der Wissenschaften zu München:
Sitzungsberichte. 1862. II. bis 1866. I.
Seidel, Resultate photometr. Messungen. 1862. 4⁰.
A. Wagner, foss. Fische aus den lithograph. Schiefern. II. 1863. 4⁰.
Martius, Denkrede auf Andr. Wagner. 1862. 4⁰.
Liebig, Francis Baco von Verulam. 1863.
Döllinger, König Maximilian II. 1864.
Buhl, über die Stellung der patholog. Anatomie. 1863. 4⁰.
Liebig, Induction und Deduction. 1865.
Nägeli, Begriff der naturhistor. Art. 1865.

Von der physikalisch-ökonom. Gesellschaft zu Königsberg:
Schriften. III. IV. 1863. 64. 4⁰.

Von dem österreichischen Alpenverein in Wien:
Mittheilungen. I. II. 1863. 64. 8⁰.
Verhandlungen I. 1864.
Jahrbuch. I. II. 1865. 66.

Von der Accademia dei Georgofili in Florenz:
Atti. Nuova Serie I.—XII. 1. 1854—65.

Von dem Bureau der geologischen Untersuchung von Schweden:

Sveriges Geologiska Undersökning. I.—XVII. 1862 bis 1865 mit Karten.

Von dem Verein für Naturkunde zu Cassel:

13. und 14. Bericht. 1860—64.

Von der Oberlausitzischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Görlitz:

Neues Lausitzisches Magazin. XL. 2. bis XLII. 1863 bis 1865.

Von dem naturwissenschaftl. Verein in Hamburg:

Abhandlungen. IV. 3. 1862. 4°.

Von den Herren Geschäftsführern:

Amtlicher Bericht über die 37. Versammlung deutscher Naturforscher in Karlsbad 1862, von Lœschner und von Hochberger. 4°.

— 38. in Stettin 1863 von Dohrn und Behm. 4°.

— 39. in Giessen 1864 von Wernher und Leuckart. 4°.

Von der naturforschenden Gesellschaft Graubündens:

Jahresbericht. VIII.—X. 1863—66.

Von der Zoological Society in London:

Proceedings 1861—1865.

List of the vertebrated animals in the Gardens. 1862. 8°.

Report of the Council 1866.

Von der Smithsonian Institution in Washington:

Report for 1861—64.

Smithsonian Contributions. XIII. XIV. 1864—65. 4°.

Binney, Bibliography of North American Conchology. I. 1863. 8°.

Results of Metereological observations. II. 1. 1864. 4°

Von der U. S. Coast Survey:

Report for 1859—62.

Von dem U. S. Patent Office:

Report for 1861. Agriculture.

Von der Ohio Staats-Ackerbauhörde:
16. bis 19. Jahresbericht für 1862—65.

Von der Akademie der Wissenschaften in St. Louis:
Transactions II. 1. 2. 1863—66.

Von dem Lyceum of Natural history in NewYork:
Annals. VII. 13—16. VIII. 1. 1862.

Von dem Museum of comparative Zoology in Cambridge:
Report 1862—65.
Bulletin. 1864. 65.
Illustrated Catalogue. Nr. 1 und 2. 1865.

Von dem naturwissenschaftlichen Verein für Sachsen und Thüringen in Halle:
Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften. XX.—XXIV. 1862—65.

Von dem Oberhessischen Verein für Natur- und Heilkunde:
10. und 11. Bericht. 1863—65.
Heyer und Rossmann, Phænerogamen Flora der Provinz Oberhessen. 1860—63.

Von dem naturhistor. Verein in Augsburg:
16.—18. Bericht. 1863—65.

Von der Société d'émulation du Dép. des Vosges:
Annales. VIII.—XII. 2. 1863—66.

Von der Société d'histoire naturelle de Colmar:
Bulletin I.—V. 1860—65.

Von der Natural Society in Dublin:
Proceedings. II. 3. III. IV. 1. 2. 1859—65.

Von dem Ferdinandeum in Innsbruck:
Zeitschrift III. Folge 11. Heft. 1863. 30. Bericht. 1864.

Von der Société Vaudoise des Sciences naturelles:
Bulletin. VII.—IX. No. 55. 1863—66.

Von der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften:
Abhandlungen. VI. VII. 1864. 66. 4°.
Berichte XII.—XVI. 1863—65.

Von der Schlesischen Gesellschaft für vaterländ. Cultur:
40r—43r Jahresbericht und Abhandlungen 1863—66.

Von der Société des Sciences naturelles von Neuchatel:
Bulletin VI. VII. 2. 1863—66.

Von dem Offenbacher Verein für Naturkunde:
4r—7r Bericht. 1863—66.
Denkschrift an die Senckenbergische Stiftung. 1863. 4°.

Von der K. Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg:
Mémoires. 7. Ser. IV.—X. 1. 2. 1862—66. 4°.
Bulletin. IV—IX. 1862—66. 4°.
Das 50jährige Doctor-Jubilæum von Ernst von Bær. 1865. 4°.

Von dem Mannheimer Verein für Naturkunde:
29r—32r Jahresbericht. 1863—66.

Von der naturforsch. Gesellschaft in Emden:
48r—51r Jahresbericht. 1863—65.
Kleine Schriften. X. XI. 1863. 4°.
Festschrift am 29. Dez. 1864. 4°.

Von der naturforsch. Gesellschaft zu Freiburg i. Br.:
Berichte. III. 1—4. 1863—65.

Von der K. Schwedischen Akademie der Wissenschaften:
Oeversigt. XIX.—XXI. 1863—65.
Meteorologiska Jakttagelser. III.—V. 1861—63. 4°.
Loven, Om Oestersjön. 1864.

Von der naturforsch. Gesellschaft in Danzig:
Schriften. Neue Folge I. 1. 2. 1863—65.

Von dem Württembergischen naturwissensch. Verein:
Jahreshefte XIX.—XXII. 1. 1863—66.

Von dem naturforschenden Verein in Brünn:
Verhandlungen. I.—III. 1863—65.

Von der Academie des Sciences de Dijon:
Mémoires 2e Ser. X. XI. 1863. 64.

Von der Société d'Agriculture de la Côte d'or:
Journal. XXIV. 1862. 8°.

Von der Ungarischen Akademie der Wissenschaften:
Magyar Akademiai Ertesitö. II. III. 1. 2. 1861. 62. 8°.
Mathematikai Közlemenyek. II. 1863. 8° und
3 Abhandlungen von Szabo, Margo u. Nendtwick. 4°.

Von dem Institut national Genevois:
Mémoires. I.—X. 1854—66. 4°.
Bulletin I.—XIV. 1853—66.

Von der Société de Physique de Genève:
Mémoires. XVII. XVIII. 1863—66. 4°.

Von der Société imp. des Sciences nat. de Cherbourg:
Mémoires. IX. X. 1863. 64.

Von der naturforsch. Gesellschaft in Zürich:
Vierteljahrsschrift VII. VIII. 1862. 63.

Von der geographischen Gesellschaft in Wien:
Mittheilungen VI.—IX. 1862—65. 4°.

Von der naturwissensch. Gesellschaft in St. Gallen:
Bericht. 1863. 64.

Von der Boston Society of Natural history:
Journal. VII. 1857—62.
Proceedings IX. X. 1862—66.
Report. 1865.

Von der naturforsch. Gesellschaft in Nürnberg:
Abhandlungen. III. 1. 1864.

Von der Gesellschaft Pollichia:
XIX.—XXI. Jahresbericht. 1861—63.

Von dem naturwissensch. Verein des Harzes:
Berichte für 1861 und 62 4°.

Von der Basler Section des Schweizer Alpenclubs:
Jahrbuch des Schweizer Alpenclubs. I.—II. 1864—66.

Von der Academy of Natural Sciences of Philadelphia:
Proceedings. 1862—65.

Von dem Hofmineraliencabinet in Wien:

Schrauf, Katalog der Bibliothek. 1864. 8°.

Eine Anzahl mineralogischer Schriften im Austausch gegen Doubletten.

Von der Société Jurassienne d'Emulation:

Actes. 14e Session. 1864. 8°.

Von dem naturwissensch. Verein in Carlsruhe:

Verhandlungen I. 1. 2. 1864—66. 4°.

Denkschrift zum Schutze gegen Verderbniss des Bodens. 1866.

Von dem Werner Verein in Brünn:

Statuten. 1854. 4°.

1r—13r Jahresbericht 1852—64. 4°.

Koristka, Hypsometrie von Mähren. 1863. 4°.

Von dem naturwissensch. Verein für Steiermark:

Mittheilungen. I.—III. 1863—65.

Von der naturforsch. Gesellschaft in Bamberg:

6r und 7r Bericht. 1861—64.

Von der Wetterauischen Gesellschaft für Naturkunde:

Jahresbericht. 1861—63.

Von der allgemeinen schweizerischen naturforsch. Gesellschaft:

Topographischer Atlas der Schweiz. Bl. XIII.

Von der Société d'émulation du Dep. du Doubs:

Mémoires. 3e Sér. VII. 1864.

Von der Philomathie in Neisse:

Denkschrift. 1863.

14r Bericht. 1865.

Von dem Consiglio di Perfezionamento di Palermo:

Giornale I. II. 1. 1864. 4°.

Von der Schweiz. entomologischen Gesellschaft:

Mittheilungen. I. II. 1. 2. 1862—66.

Von der Universität Upsala:

Aarskrift. 1864. 65.

Elowson, Theorie för Lifräntor. 1865.

Lilljeborg, Bidrag til Kännedomen om Tanaidernas. 1864. 4°.

Nova Acta. Ser. 3. IV. 2. V. 2. 1863—65. 4°.

Von der Portland Society of Natural history:

Journal I. No. 1. 1864.

Proceedings. I. 1862.

Von der Académie royale de Belgique:

Bulletins. 2e Ser. XIX. 1865.

Annuaire. 1865.

Von der Universität Lund:

Acta för 1864. 4°.

Von dem naturhistorischen Verein in Zweibrücken:

2r Jahresbericht. 1865.

Laubmann, Bodenkarte der Umgebung von Zweibrücken. 1866.

Von dem naturwissensch. Verein in Bremen:

1r Jahresbericht. 1866.

Abhandlungen I. 1. 1866.

Von dem Verein der Aerzte in Steiermark:

2r Jahresbericht. 1866.

Von der K. mineralogischen Gesellschaft in St. Petersburg:

Verhandlungen. Jahrgang 1863.

Von der K. Universität in St. Petersburg:

Jahresbericht 1864/65.

Von der K. Sächsischen Bergakademie zu Freiberg:

Festschrift. 1866. 4°.

Von der Académie de Montpellier:

Memoires de la Section des Sciences. VI. 1. 1864. 4°.

— de Medecine. IV. 1. 2. 1863. 64.

Von der Gesellschaft Isis in Dresden:

Sitzungsberichte. 1866. 1—9.

Von der Société d'histoire naturelle de Strasbourg:

Mémoires. VI. 1. 1866. 4°.

Von der Chicago Academy of Sciences:
Proceedings. 1866.
Von der litterary and philosophical Society of Manchester:
Memoirs. 3e Ser. II. 1865.
Proceedings. III. IV. 1864. 65.
Von Hrn. Appellationsrath J. R. Burckhardt:
Segesser, Witterungsprognostik. 1817.
Lyell, Antiquity of Man. 1863.
Morinus Romanus de re Metallica. 1564. 4°.
Tschudi, das Ungeziefer. 1865.
Mémoires de la Soc. d'émulation du Doubs. 3e Ser. VI. VII. 1862. 64.
Blainville, Théorie de la Création. 1856 und
eine Anzahl kleiner Schriften meist über Bäder und die Schweiz.
Von den Erben von Frau Ch. Burckhardt-Bernoulli:
Seba Rerum nat. thesauros. I.—IV. 1734—65. fol.
Esper, Pflanzenthiere. I.—III. und Fortsetzung. 1791 bis 1797. 4°.
Planeus, de Conchis minus notis. 1760. 4°.
Swammerdam, historia Insectorum. 1685. 4°.
Leonhard, topograph. Mineralogie. I.—III. 1805—9.
Emmerling, Mineralogie. I. 1799—1802.
Rajus, Synopsis Avium et Piscium. 1713.
Zinken, ökonom. Lexicon. I. II. 17*0.
Pluche, Spectacle de la Nature. I.—VIII. 1735—50.
Bradley, Verhandeling van den Werken der Natuure. 1744.
Bayle, Dissertationes physicæ et medicæ. 1678. 12°.
Socin, Anfangsgründe der Elektricität. 1777.
Vieth, Naturlehre. 1823.
Hoffmann, Anleitung zur Chemie. 1779.
Struve, Essais rélat. à la Chymie. 1772.
Martin, Tables. 1817.

Dictionnaire de Chymie p. Macquer.
Dissertation sur les chemins de Lori
Lancisius, dissertatio. 1715. 4°.
Rozier, Observations sur la Physique.
I.—XLI. 1773—92. 4°.
Schinz, Beschreibung der Nester u
1819. 4°.
Gesner, de Annonæ conservandæ met
Von Hrn. G. Ritter von Frauenfeld:
Eine Anzahl von Separatabdrücken a
lungen der zoolog. botan. Gesell
Von Hrn. Prof. C. F. Schœnbein:
Leconte essai sur les eaux de Luxue
P. J. Maier, Varia über Java. 1846—
Trabalhos, do Observatorio meteoro
Don Luis. 1862. 64. fol.
Liebig, die Chemie in ihrer Anwendu
I. II. 1863.
Rivot, analyt. Mineralchemie. I. 1. 2.
Wagner, Chemie. 1858. 8°.
Grandeau et Laugel, Revue des Scie
Darwin, Entstehung der Arten, darg
1863.
Atti della sesta Riunione degli Scien
lano. 1845. 4°.
Oetinger, die Metaphysik in Connexio
Johnston, Agricultural Chemistry. 18
Süskind, Naturlehre. 1812.
Whewell, on the Plurality of World
Schützenberger, sur les substitutio
électronégatifs aux métaux. 1863
Schmidt, über das Ozon im Blute. 18
Bœckel, de l'Ozone comme élément
1862.

Nickles, sur les rélations d'Isomorphisme des métaux du groupe de l'Azote. 1862.

Hodgkin, the means of promoting Health. 1841.

Nittinger, die Impfzeit. 1859.

Report of the 32d Meeting of the British Association for 1862.

Schönbein, die nächste Phase der Entwicklung der Chemie. 1860.

Thury, sur la production des sexes. Notice sur les Microscopes. Glaciéres naturelles. 1861—63.

Schiff, Combinazioni poliacide. 1563.

Scoutetten, Électricité du sang. 1864.

Wöhler, Verbindungen des Siliciums. 1863. 4°.

A. Mitscherlich, Beiträge. 1862.

Abhandlungen der mathem. physik. Classe der K. Bayerischen Akademie. VIII. 2. 3. IX. 3. 1858 bis 1863. 4°.

Graham, Liquid diffusion 1861. 4°.

Despretz, Physique. 1827.

— Éléments de Chimie. I. 1829.

Muncke. Naturlehre. 1842.

Eisenlohr, Physik. 1852.

Lippold, Naturlehre. 1817.

Pouillet. Physique I. 1. 2. 1827.

Löwig, Chemie der organischen Verbindungen. I. II 1845 und 1846.

— Grundriss der organischen Chemie. 1852

Schrötter, Chemie. I. II. 1845—49

Schulze-Montanus, Reagentien 1830.

Scoutetten, de l'Électricité comme cause de l'action des eaux minérales. 1864.

Bolley, Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen 1853.

Pettenkofer, Zeitschrift für Biologie. I. 1865.

Tyndall on Radiation. 1865.

Cook, Registration of Ozone in the dency for 1863—64. fol.

Transactions of the Royal Society of Edi 1865. 4⁰.

Proceedings No. 65. 1865.

Berlin, nouveaux opuscules de Physiq

Lavoisier, Oeuvres. I.—III. 1862—65.

Meissner und Shepard, über die Enstel säure. 1866.

Scoutetten, Actions électriques des eau

und eine Anzahl kleiner meist chemis

Von Hrn. Prof. Albr. Müller:

Descloizeaux, Obvervations sur l'actio sur quelques propriétés optiques.

— sur la forme cristalline de la Té

— sur les formes crist. du Castor 1863. 4⁰.

— sur l'Amblygonite. 1863. 4⁰.

Gerwig, Abflussverhältnisse des Bod leuchtung von Hartmann. 1862. 8⁰

Gœppert, über Liaspflanzen im Kauk Tertiärflora der Polargegenden. U kohle zu Maliowka. 1861.

Cimino, Giornale delle Alpe Apennini.

J. Müller, Kosmische Physik. 1856.

Desor, Gebirgsbau der Alpen. 1865.

Damour, Composition des haches en pierr

Albr. Müller, Alpenpanorama v. Höhen

— — Ueber die Wiesenbergket

— — Ueber neue Erwerbungen im Museum. 1863.

— — Ueber die krystallin. Ges ranerthals und weitere Beobachtur

Albr. Müller, Catalog der Schweiz. Baumaterialien-Ausstellung 1866, und

eine Anzahl kleiner Schriften.

Von Hrn. Boucher de Perthes in Abbéville:

Sur la machoire humaine d'Abbéville. 1863. 4°.

Antiquités celtiques et antédiluviennes. II. 1857.

Sur les Silex taillés de la Somme. 1861. 4°.

Von Hrn. Prof. L. Rütimeyer:

Rütimeyer, Beiträge zur Kenntniss des fossilen Pferdes. 1863. 8°.

Gewitterschaden von 1834, 22 Schriften.

Schriften über Bergfälle und Flusscorrectionen in der Schweiz.

Rütimeyer, die Bevölkerung der Alpen. 1864. 8°.

Villanova, sobre la Provincia die Castellan. 1859. 4°.

Beschreibung derer Grossen Heuschrecken. 1748. 4°.

Rütimeyer, neue Beiträge zur Kenntniss des Torfschweins. 1865.

Kübler und Zwingli, microscopische Bilder. I. 1864. 4.

Rütimeyer, Beiträge zu einer paläontologischen Geschichte der Wiederkäuer. 1865.

Archiac, Leçons sur la faune quarternaire. 1865.

Rütimeyer, Versuch einer natürlichen Geschichte des Rindes. I. 1866.

Galton, Vacation Tourist. 1862.

Rütimeyer, über Art und Race des zahmen europäischen Rindes. 1866.

— Litteratur zur Kenntniss der Alpen. 1866.

Von Hrn. Prof. Wilh. His:

Ecker, Icones physiologicæ. 4te Lief. 1859. fol.

Von Hrn. Lucas David:

Neuer Schauplatz der Natur. I.—X. 1775—81.

Von den Herren Herausgebern:

Silliman and Dana, American Journal of Science. 2d Ser. XXXIV.—XLI. 1862—66.

Von Hrn. Prof. P. Strobel:

P. Strobel, Ricerche nelle Terrema
1863.

Pigorini e Strobel, die Terramara-
I. 1863. 4°.

Strobel, Avanzi preromani nelle Terr
I. 1863. 4°.

Von Hrn. Prof. F. J. Pictet in Genf:

47 Session de la Société helvet. des
1863. 8°.

Théobald, Note sur la Géologie de
1863. 8°.

Von Herrn Prof. Rud. Merian:

Astronomische Nachrichten. XXVII.-
zungsheft und Register. 1848—

Berliner astronomisches Jahrbuch fü

Connaissance des Temps pour 1851-

Studer und Escher, geolog. Karte d

Von Hrn. Prof. C. E. E. Hoffmann:

C. E. E. Hoffmann, Aufnahme des Q
Fette in den Kreislauf. 185

— endosmotische Aequivalent d
1858. 4°.

— endosm. Aequivalent mehrere
bindungen. 4°.

— Nervus vagus bei Fischen. 18

Emmrich, Vegetationsverhältnisse v.

Gessnerus redivivus. 1669. fol.

Carlsbad und Umgebung. 1862.

Herbarium Blakwellianum. I.—V. 17

Aem. Macer, de herbarum virtutibus

Strabo, hortulus. 1527.

Von Hrn. Bürgermeister C. F. Burckhard

Devincenzi, on the cultivation of Co

Von der h. Regierung:

Beiträge zur Statistik der innern Verwaltung des Grossh. Baden. XV. 1863. 4⁰.

Geolog. Beschreibung der Umgebungen der Renchbäder. 1863. 4⁰.

Dietz, die Gewerbe im Grossh. Baden. 1863.

Schweiz. meteorolog. Beobachtungen. I. u. II. Jahrg. 1864. 65. 4⁰.

Naville, sur l'epizootie de la race bovine en Angleterre. 1866.

Von l. Museums-Verein:

Blainville Ostéographie. 26e Livr. 1864. 4⁰ und fol.

Von l. Lesegesellschaft:

Bibliothéque universelle. Sciences et Arts. I.—LX. 1816—35.

— Agriculture. I.—XIV. 1816—29.

— Nouvelle Serie. I.—LX. 1836—45.

— Archives de l'Électricité. I.—V. 1841—45.

— 4e Serie. I.—XXXVII. 1846—57.

— Archives des Sciences physiques et naturelles. I.—VIII.

l'Institut. 9—28e année. 1841—60. 4⁰.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. I.—XXIX. 1828—58.

Transactions of the Society for the encouragement of Arts. I.—XXXV. 1783—1817.

Mechanics Magazine. I.—XV. 1823—31.

Drechsler, Naturhistor. Zeitung. Neue Folge. I.—III. 1855—57.

LeVerrier, Bulletin international de l'Observatoire. 1856. fol.

Von Hrn. Prof. Wilh. Vischer-Bilfinger:

Bezout, Cours de Mathématique. I.—IV. 1800—1803.

Pujoulx, Leçons de Physique. 1805.
Klein, Festigkeit kreisförmig geboge

Von Hrn. Dr. Christoph Burkhardt:
Meyer, geognost. Uebersicht der helv formationen. 1805.
Hales, Hæmastatique. 1744. 4°.
Brisson, Règne animal. 1756. 4°.
Harsdörffer, Mathematische Erquickst
Oekonomie-Wochenblatt. I.—IX. 179

Von Hrn. Stadtrath Rud. Merian-Burckhar
Prony, Leçons de Mécanique analyt bis 1815. 4°.
Dulong et Petit, Recherches sur les pératures. 1818. 4°.

Von Hrn. Prof. Joh. Schnell:
Isaak Newton. 1865.

Von Hrn. Dr. Carl Stehlin:
Killias, die Heilquellen von Tarasp-S

Von den Erben von Hrn. Andr. Laroche:
Nelkenbrecher, Taschenbuch. 1805.

Von der Familie Vrolik in Amsterdam:
Dusseau, Musée Vrolik. 1865.

Von der Ritterschaft Esthlands:
Karl Ernst v. Bær, Nachrichten v. sei

Von Hrn. Dr. Alb. Burckhardt:
Corti, de systemate vasorum Psammosa

Von Hrn. Dr. Fritz Burckhardt:
Adam Ryse, Rechnung. 1544.
Illuminirbuch.
Cramer, Accomodationsvermögen der
Coccius, Augenspiegel. 1853.
Classen, Schlussverfahren des Sehact
Hasner, Untersuchung des Augengrun
Helmholz, Augenspiegel. 1851.

Krause, Brechungsindices des Auges. 1855.
Meissner, Physiologie des Sehorganes. 1854.
— Bewegungen des Auges. 1855.
F. Burkhardt, über die Bestimmung des Vegetationspunktes. 1858.
— Ueber Contrastfarben. 1862 u. 1865.
— Die Empfindlichkeit des Augenpaares für Doppelbilder. 1861.
Saggi di Esperieze fatte nell' Accademia del Cimento 1841.

Von dem Schweiz. Polytechnikum:
Verzeichniss der Bibliothek. 1866.

Von Hrn. Prof. Peter Merian:
Eine Anzahl vornehmlich mineralogischer Schriften.

Von der Herren Verfassern:
H. Kinkelin, die schiefe axonometrische Projection. 1863.
Chr. Aeby, neue Methode zur Bestimmung der Schädelformen. 1862. 4°.
G. Meissner, Untersuchungen üb. den Sauerstoff. 1863.
G. Wiedemann, Lehre vom Galvanismus. II. 2. 1863.
H. M. Brunner, Bedenken gegen die Lagerung von Leichenäckern. 1863.
J. R. v. Fellenberg, Analysen antiker Bronzen. 6e—9e Forts. 1863—65.
H. Abich, sur la Géologie du Daghestan. 1862. 4°.
J. D. Graham, Report on Mason and Dixons Line. 1862.
Schattenmann, Mémoire sur la culture de la Vigne. 1863.
R. Blanchet, sur la maladie des Plantes. 1863.
W. His und L. Rütimeyer, Crania helvetica. 1864. 4°.
Moriz Roth, Untersuchungen über die Drüsensubstanz der Niere. 1864.
T. H. Barker, On Malaria and Miasmata. 1863.
F. Sandberger, zur Erläuterung der geolog. Karte der Umgebung von Carlsruhe. 1864. 4°.

C. Mœsch, Tabelle der Schichten des
Ch. Mayer, Tableau synchronistique
rassiques. 1864.
C. Neumann, Theorie der Elektricitä
vertheilung in einem Ringe. 186
C. Bruch, Untersuchungen über die
Gewebe bei warmblütigen Thier
J. Dean, the gray substance of the M
1864. 4° mit Photographieen.
F. Kuhlmann, Force crystallogénique.
Kräglinger, Verzeichniss der Land-
conchylien des Grossh. Baden. 1
H. Schlagintweit, über den Einfluss
auf die Insolution. 1864.
Th. Zschokke, Witterungsbeobachtun
Jahr 1864.
J. B. Ullensperger, Memoria sobre
cultivo del Arroz. 1864. 4°.
E. Stitzenberger, Conspectus gen. Op
F. F. Runge, der Bildungstrieb der S
— — Hauswirthschaftliche Br
A. Favre, Précis d'une histoire du te
Alpes. 1865.
A. d'Epine et E. Favre, Observations
ques parties des Alpes. 1865.
A. Kengott, über die Meteoriten. 186
— — Ueber die Zusammensetzu
1863.
— — Ueber die Zusammensetz
lith. 1863.
G. de Mortillet, Revue scientifique ita
— — les Mystifiés de l'Aca
cès. 1865.
Mandy, le Naturalisme. 1865.

Descloizeaux, sur l'émploi du Microscope polarisant. 1864.

Carbonate de Magnésie et de fer dans le Météorite d'Orgueil. 1864.

— Origine de la Karstéuite de Medane. 1864.

v. Planta-Reichenau, Heilquellen von Alveneu. 1865.

G. Theobald, Bormio und seine Bäder. 1865.

J. F. C. Zöllner, Photometrische Untersuchungen. 1865.

L. Lavizzari, Nouveaux phénomènes des corps cristallisés. 1865. 4°.

W. A. Ooster, Petrifications remarquables des Alpes suisses. 1863. 4°.

— Echinodermes. 1865. 4°.

v. Martius, Vorträge über die Florenreiche. 1865.

Eichler, über den Blüthenbau der Fumariaceen. 1865.

A. Scheurer-Kestner, Sammlung seiner chemischen Abhandlungen. 1858—65.

Seguin ainé, Mémoire sur les causes de la chaleur. 1865

D. Stur, silurische Petrefacte am Erzberg. 1865. 4°.

R. Temple, über die Polnische Nation in der österreichischen Monarchie. 1863.

— — die deutschen Colonien in Galizien. 1860.

— — das Mineralbad Krynica. 1864.

— — über Giftpflanzen. 1866.

— — über die Tropfsteinhöhlen in Demenova.

— — über die Sodaseen in Ungarn.

— — die Huculen. 1866.

Blasquez, Memoria sobre el Maguey Mexicano. 1865.

Paul Reinsch, über den Bau von Utricularia vulgaris. 1866. 4°.

— Der Naturselbstdruck. 1865.

— Morphologische Fragmente. 1865.

L. Imhoff, die schweiz. Arten der Gattung Andrena. 1866.

E. Plantamour et A. Hirsch, Détermination télégraphique de la différence de longitude entre les observatoires de Genève et de Neuchâtel. 1864. 4°.

E. Plantamour, Expériences avec le Pendule à reversion. 1866. 4°.

E. Oefele, die Unendlichkeit des animalischen Lebens. 1866.

C. VonderMühll, leges quibus Lucis undæ reflexæ et refractæ pareant. 1866. 4°.

James D. Dana, Classification of Mammals. 1863.

— — On Cephalisation. 1—4. 1863—66.

— — A word on the origin of Life. 1866.

C. M. Wetherill, Experiments with Ammonium Amalgam. 1865

— — On the crystallisation of Sulphur. 1865.

— — On the crystalline nature of Glass. 1866.

— — the modern theory of Chemical Types.

J. G. Fischer, Anatom. Abhandlungen über die Perennibranchiaten. 1864. 4°.

Verzeichniss der Mitglieder

der

Naturforschenden Gesellschaft

in Basel

im Jahr 1867.

Ehrenmitglieder.

Herr *Nic. Fuss*, Prof. der Mathem. in Petersburg (1843).
„ *John Will. Herchel*, Baronet in Slough (1839).
„ *H. F. Kuhlmann* in Lille (1865).
„ *Ed. Rüpell*, , Med. Dr., von Basel (1851).
„ *Max Pettenkofer*, Prof. in München (1860).
„ *H. Sainte-Claire-Deville*, Akademiker in Paris (1865)
„ *C. H. Schattenmann* in Buxwiller (1851).
„ *Charles Wheatstone*, Prof. in London (1839).

Correspondirende Mitglieder.

Herr *Chr. Aebi*, Prof. in Bern (1858).
„ *L. Agassiz*, Prof. in Cambridge, Ver. St. (1836.)
„ *M. Bider*, Med. Dr. in Langenbruck (1839).
„ *Rob. Blum*, Prof. in Heidelberg (1864.)
„ *P. A. Bolley*, Prof. in Zürich (1861).
„ *Charles Bovet* in Fleurier, Ct. Neuchatel (1840).

Herr *Alex. Braun*, Prof. in Berlin (1836).
„ *Ad. Brongniart*, Prof. am Jardin des
(1836).
„ *Karl Bruch*, Prof. (1850).
„ *C. H. Buff*, Prof. in Giessen (1830).
„ *Ed. Cornaz*, Med. Dr. in Neuchatel (
„ *Louis Coulon*, Dir. des Museums in N
„ *James D. Dana*, Prof. in Newhaven (
„ *A. Daubrée*, Prof. am Jardin des Plante
„ *Aug. de la Rive*, Prof. in Genf (1836)
„ *Adolphe Delessert* in Paris (1839).
„ *A. Des Cloizeaux*, Prof. in Paris (18
„ *Ed. Desor*, Prof. in Neuchâtel (1856)
„ *Dettwyler*, Med. Dr. in Hellertown, V
„ *L. Dufour*, Prof. in Lausanne (1867)
„ *Alex. Ecker*, Prof. in Freiburg i. B.
„ *Aug. Wilh. Eichler*, Dr. in München (
„ *W. Eisenlohr*, Geheimrath in Carlsrul
„ *A. Escher v. d. Linth*, Prof. in Züric
„ *Carl Euler* in Bom Valle, Brasilien (
„ *J. G. Fischer*, Dr. in Hamburg (1852)
„ *Georg Ritter* von Frauenfeld, in Wie
„ *F. Frey-Herosé*, Alt-Bundesrath, in B
„ *Alphonse Gacogne* in Lyon (1854).
„ *J. P. Gassiot*, Esq. in London (1839)
„ *Thom. Graham*, Münzmeister in Lond
„ *W. R. Growe* in London (1839).
„ *C. F. Gurlt*, Prof in Berlin (1838).
„ *Rud. Häusler*, Med. Dr. in Lenzburg
„ *James Hall*, Staatsgeolog in New-Yo
„ *O. Heer*, Prof. in Zürich (1867).
„ *James Pusc. Joule* in Manchester (18
„ *Carles A. Joy*, Prof. in New-York (1
„ *E. Im Thurm*, Med. Dr. in Schaffhau

Herr *Kerner*, Ph. Dr. in Frankfurt a. M. (1858).
„ *J. Kettiger*, Seminardirector in Wettingen (1837).
„ *Adolf Krayer* in Shangai (1864).
„ *F. Lang*, Prof. in Solothurn (1867).
„ *C. J. Löwig*, Prof. in Breslau (1838).
„ *C. F. Ph. v. Martius*, Prof. in München (1838).
„ *J. J. Matt*, Med. Dr. in Bubendorf (1839).
„ *J B. Melson*, Dr. in Birmingham (1839).
„ *Jul. Rob. Mayer*, Ph. Dr. in Heilbronn (1858).
„ *Philipp Meyer*, Militär-Apotheker in Batavia (1841).
„ *Hugo Mohl*, Prof. in Tübingen (1836).
„ *K. Fr. Mohr*, Prof. in Coblenz (1839).
„ *Mowatt*, Med. Dr. in England (1830).
„ *E. Mulsant*, Bibliothekar der Stadt Lyon (1851).
„ *Alexis Perrey*, Prof. in Dijon (1842).
„ *Theod. Plieninger*, Prof. in Stuttgart (1838).
„ *Paul Reinseh*, Lehrer in Hochburg bei Emmendingen (1862).
„ *J. Ræper*, Prof. in Rostock (1826).
„ *F. F. Runge*, Dr. in Berlin (1865).
„ *Friedr. Ryhiner*, Med. Dr. in Nordamerika (1830).
„ *Dan. Schenkel*, Prof. in Heidelberg (1839).
„ *A. Scheurer-Kestner*. Chemiker in Thann (1866).
„ *W. P. Schimper*, Prof. in Strassburg (1861).
„ *H. Schlegel*, Dr., Director etc. in Leiden (1842).
„ *A. Schrötter*, Prof. in Wien (1853).
„ *von Seckendorff* (1838).
„ *J. R. Schuttleworth*, Esq. in Bern (1836).
„ *C. Th. von Siebold*, Prof. in München (1846).
„ *J. Siegfried*, Quätor der schweiz. naturf. Gesellschaft, in Zürich (1867).
„ *Herm. Stannius*, Prof. in Rostock (1846).
„ *Bernh. Studer*, Prof. in Bern (1835).
„ *Ad. Tschudy*, Dr., von Glarus (1839).

Herr *G. Wiedemann*, Prof. in Carlsruhe (1ℓ
„ *Ben. Wölfflin*, Alt-Consul in Basel (1
„ *R. Wolf*, Prof. in Zürich (1867).
„ *Heinr. Wydler*, Med. Dr. in Bern (18
„ *Zimmer*, Fabrikant in Frankfurt a. M.

Ordentliche Mitglieder.

Herr *Sigmund Alioth*, Med. Dr. (1844).
„ *F. Becker*, Lehrer an der Gewerbes(
„ *Joh. Bernoulli*, zur goldenen Münz (1
„ *J. J. Bernoulli-Werthemann*, Ph. Dr. (
„ *Leonh. Bernoulli-Bär*, Stadtrath (184
„ *Wilh. Bernoulli*, Med. Dr. (1862).
„ *A. Bischoff-Ehinger* (1841).
„ *Ed. Bischoff* (1855).
„ *H. Bischoff-Respinger*, Stadtrathspräsi
„ *M. Bölger-Hindermann* (1839).
„ *F. A. Bossard*, Photograph (1864).
„ *F. Brenner*, Med. Dr. u. Prof. (1830)
„ *Carl Bulacher*, Ph. Dr. (1852).
„ *Aug. Burckhardt*, Med. Dr. (1834).
„ *Chr. Burckhardt*, Med. Dr., App.-Rath
„ *Dan. Burckhardt-Forcart* (1849).
„ *Dan. Burckhardt-Thurneisen* (1863).
„ *Elias Burckhardt*, J. U. D., Stadtrath
„ *Fried. Burckhardt*, Ph. Dr. (1853).
„ *Gottl. Burckhardt-Alioth* (1863).
„ *Hier. Burckhardt-Iselin* (1838).
„ *J. J. Burckhardt*, J. U. D., Alt-Bürge
„ *Carl Leon Burckhardt* (1849).
„ *Ludw. Burckhardt-Forcart* (1858).
„ *Karl Felix Burckhardt*, J. U. D., Bürg

Herr *Ludw. Burckhardt-Schönauer* (1847).
„ *Mart. Burckhardt*, Med. Dr. (1847).
„ *Rud. Burckhardt-Burckhardt*, Med. Dr. (1839).
„ *Rud. Burckhardt*, J. U. D., App.-Rath (1862).
„ *Wilh. Burckhardt-Forcart* (1840).
„ *Herm. Christ*, J. U. D. (1857).
„ *De Goumois-Lichtenhan* (1857).
„ *G. Dollfuss*, Ingenieur (1861).
„ *K. J. Doswald* (1862).
„ *Dan. Ecklin*, Med. Dr. (1856).
„ *R. Forcart-v. Gentschik* (1858).
„ *F. Geiger*, Ph. Dr, Apotheker (1862).
„ *J. Gerber-Keller* (1866).
„ *V. Gillieron*, Lehrer (1866).
„ *C. F. Göttisheim*, Ph. Dr., Regierungs-Sekretär (1863).
„ *F. Goppelsröder*, Ph. Dr. (1859).
„ *J. B. Greppin*, Med. Dr. (1867).
„ *Conr. Grüninger*, Lehrer (1863).
„ *H. Gruner-His*, Ingenieur (1860).
„ *C. Herm. Haagen*, Med. Dr. (1861).
„ *Ad. Hägler*, Med. Dr. (1863)
„ *Mich. Hämmerlin* (1840).
„ *Ed. Hagenbach*, Prof. (1855).
„ *Ed. Hagenbach*, Med. Dr. (1867).
„ *Fried. Hagenbach*, Stadtrath (1829).
„ *Conr. Heer*, Telegraphist (1867).
„ *Andr. Heusler-Ryhiner*, J. U. D., Prof. (1830).
„ *Wilh. His*, Prof. (1854).
„ *Ed. Hoffmann*, Chemiker (1864).
„ *K. E. E. Hoffmann*, Prof. (1863).
„ *Th. Hoffmann-Merian* (1863).
„ *J. Hoppe*, Prof. (1852).
„ *Aug. Jenny*, Lehrer (1862).
„ *L. Imhoff*, Med. Dr. (1826).

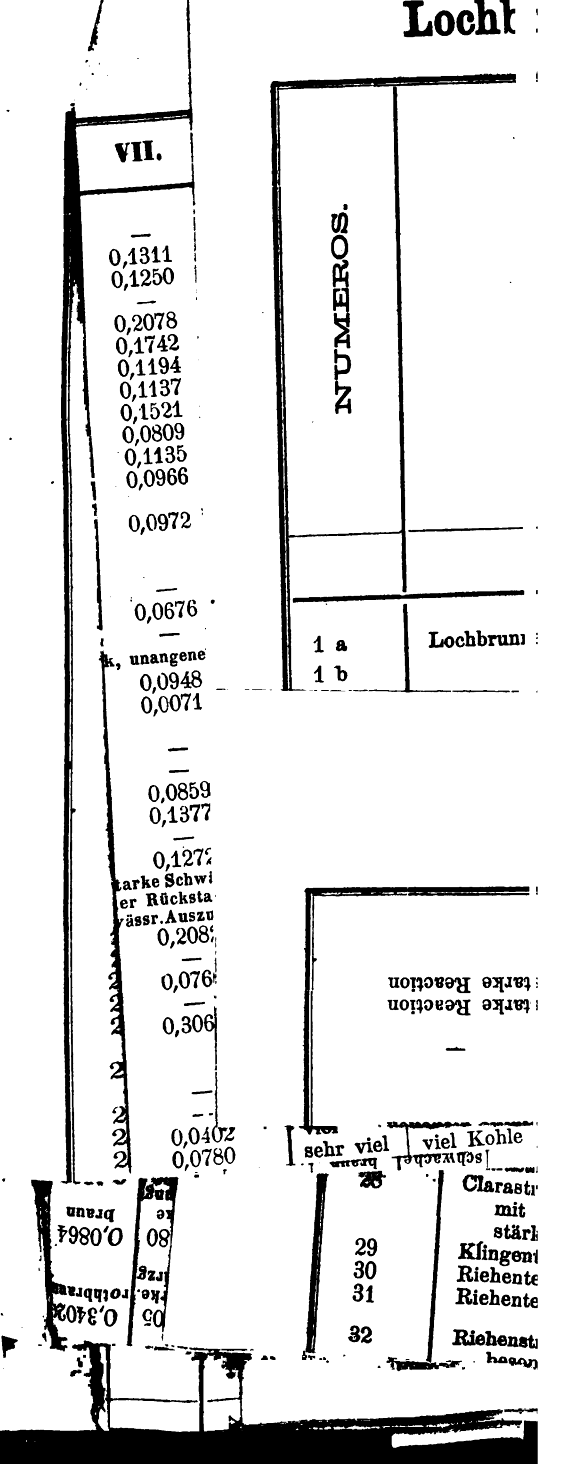
Herr *H. Iselin*, Med. Dr. (1833).
„ *J. Iselin-Burckhardt* (1817).
„ *Herm. Kinkelin*, Prof. (1860).
„ *S. G. Koller*, Ingenieur (1861).
„ *Alfr. Kümmerlin*, Apotheker (1862).
„ *Theod. Kündig*, Ph. Dr. (1861).
„ *Carl Liebermeister*, Prof. (1865).
„ *Alb. Lotz*, Med. Dr. (1867).
„ *Lotz-Holzach*, Oberstlieut. (1867).
„ *Rud. Maas*, Med. Dr. (1856).
„ *C. Friedr. Meissner*, Prof. (1828).
„ *Markus Meissner*, Apotheker (1863).
„ *Heinr. Merian-VonderMühll* (1843.)
„ *P. Merian*, Prof. (1819).
„ *Rud. Merian*, Prof. (1824).
„ *Rud. Merian-Burckhardt*, Stadtrath (18
„ *Rud. Merian-Iselin*, Rathsherr (1844).
„ *J. J. Mieg*, Prof. (1819).
„ *J. J. Mieg*, Apotheker (1864).
„ *F. Miescher*, Prof. (1837).
„ *Albr. Müller*, Prof. (1846).
„ *F. Müller*, Med. Dr. (1856).
„ *J. J. Müller-Pack* (1862).
„ *Chr. Münch*, Alt-Pfarrer (1835).
„ *Wilh. Münch*, Med. Dr. (1853).
„ *L. Oswald-Hoffmann* (1839).
„ *Em. Passavant-Bachofen* (1841).
„ *Em. Raillard*, Med. Dr. (1830).
„ *G. H. K. Rauch*, Apotheker (1855).
„ *K. Respinger* (1843).
„ *Riggenbach-Stehlin* (1867).
„ *D. P. Rittmann*, Zahnarzt (1864).
„ *A. Rosenburger*, Med. Dr. (1864).
„ *E. Rothenbach*, Lehrer (1863).
„ *B. Rumpf*, Med. Dr. (1855).

Herr *L. Rütimeyer*, Prof. (1855).
„ *Gerold Rütimeyer*, Lehrer (1867).
„ *F. Schaffner*, Ingenieur (1864).
„ *H. Schiess*, Med. Dr., Prof. (1864.)
„ *Joh. Schmidhauser*, Lehrer (1867).
„ *Werner Schmidt*, Ph. Dr. (1865).
„ *Ferd. Schneider*, Apotheker (1865).
„ *C. F. Schönbein*, Prof. (1828).
„ *S. Schwendener*, Prof. (1867).
„ *Aug. Socin*, Prof. (1864).
„ *Alfr. Stæhelin*, Med. Dr. (1864).
„ *Aug. Stæhelin-Brunner* (1837).
„ *Ben. Stæhelin-Bischoff* (1836).
„ *Chr. Stæhelin*, Prof. (1830).
„ *Emil Stæhelin*, Med. Dr. (1841).
„ *J. J. Stæhelin*, Prof. (1830).
„ *Georg Stehlin* (1856).
„ *J. J. Stehlin*, Bürgermeister (1838).
„ *K. Steffensen*, Prof. (1864).
„ *K. Streckeisen*, Prof. (1837).
„ *J. Sulger-Heusler* (1840).
„ *Rud. Sulger* (1842).
„ *E. Thurneysen-Paravicini* (1840).
„ *Carl Vischer*, Rathsherr (1843).
„ *Wilh. Vischer*, Prof. (1838).
„ *Hier. Vest*, S. M. C. (1864).
„ *K. VonderMühll-Merian*, App.-Rath (1856).
„ *J. J. Uebelin*, Bauschreiber (1835).
„ *Chr. Weiss*, S. M. C. (1843).
„ *Andr. Werthemann* (1834).
„ *L. De Wette*, Med. Dr. (1838).
„ *J. Wimmer* (1846).
„ *E. Wybert*, Med. Dr. (1838).
„ *Ed. Zahn-Rognon* (1864).

Beamte

vom 1. Juli 1866 bis 1. Juli 18

Präsident:	**Herr Dr. *Fritz***
Vice-Präsident:	**„ Prof. *Ed.***
Secretär:	**„ Prof. *Alb.***
Vice-Secretär:	**„ Dr. *F. Gop***



Lochb

VII.
—
0,1311
0,1250
—
0,2078
0,1742
0,1194
0,1137
0,1521
0,0809
0,1135
0,0966
0,0972
—
0,0676
—
k, unangene
0,0948
0,0071
—
—
0,0859
0,1377
—
0,127
tarke Schw
er Rücksta
ässr. Ausz
0,208
—
0,076
—
0,306
—
—
0,0402
0,0780

NUMEROS.	
1 a	Lochbrun
1 b	

tarke Reaction
tarke Reaction
—

sehr viel | viel Kohle

braun
0,0864
rothbrau
0,3402

28	Clarastr mit stärk
29	Klingent
30	Riehente
31	Riehente
32	Riehenst begon

.2050	0,17[illegible] shr. strk. Schwärzg.	[illegible]	[illegible]tarke Schwärzg.	0,0634	0,1070	spurenweise Reaction	spurenweise Reaction
.2460	0,0688 starke Schwärzung	keine	sehr starke Schwärzg.	0,0520	0,0730	sehr starke Reaction	sehr starke Reaction

Tabelle VI.

XI.	XII.	XIII.
0,0276	sehr starke Reaction	sehr starke Reaction
0,0321	sehr starke Reaction	sehr starke Reaction
0,0353	schwache Reaction	schwache Reaction
0,0406	sehr schwache Reaction	sehr starke Reaction
0,0016	starke Reaction	sehr starke Reaction
0,0369	schwache Reaction	sehr starke Reaction
0,0713	—	—
0,1063	ziemlich starke Reaction	sehr starke Reaction
0,0541	sehr schwache Reaction	sehr starke Reaction
0,0357	sehr schwache Reaction	starke Reaction
0,0550	starke Reaction	sehr starke Reaction
0,0954	sehr starke Reaction	sehr starke Reaction
0,0087	sehr starke Reaction	sehr starke Reaction

1866 April starke Reaction

VII.
,0240
,0232
—
—
—
—
—
,0477
—
—

XII.

ziemi

.3840

25 | 0,

ar, farblos, ge

ion | starke Reaction

April

40	0,0660 zieml. Schwärzung	Spur	schwache Bräunung	0,0750	0,0354	sehr starke Reaction	sehr starke Reaction

0,01
rblos, ger

Tabelle IX.

Glühverlust des vom wässerigen Auszug nach Behandlung mit Alcohol gebliebenen Rückstandes von 6 Litern. Der ...ckstand zuerst ...ei 100° Celsius getrocknet, dann geglüht.	Beobachtung beim Glühen des Rückstandes des alcoholischen Auszuges.		Summa der Zahlen von Colonnen XIII. und XIV auf 1 Liter des Wassers berechnet.	Differenz der Zahlen von Colonnen X und XVII.	Angabe über die Stärke der Nitrit- und Nitrat-Reactionen welche direct in den Wässern erhalten wurden.	
	Unter-salpeter-säure	Bräunung, Schwärzung organischer Reste etc.			Nitritreaction mit Jodkalium, Stärkekleister und Schwefelsäure.	Vereinigte Nitrit- & Nitratreaction mit denselben Reagentien, nach Reduction der Nitrate zu Nitriten.
XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.
—	—	—	—	—	sehr schwache Reaction	schwache Reaction

—	—	—	—	—	—	sehr schwache Reaction	schwache Reaction
hitzen Rauch und Flamme			—	—	—	—	—
ückstandes stinkender Rauch, sehr starke Schwärzung, rostfarbener Glührückstand						keine Reaction	starke Reaction
1314	0,0648 shr. strk. Schwärzg	keine	shr.starke Schwärzung, stechende übelriechende Dämpfe	0,1993	0,1007	schwache Reaction	sehr starke Reaction
3840	0,0660 zieml. Schwärzung	Spur	schwache Bräunung	0,0750	0,0354	schwache Reaction sehr starke Reaction	schwache Reaction sehr starke Reaction

50	0,1752 shr. strk. Schwärzg.	keine	sehr starke Schwärzg.	0,0634	0,1070	spurenweise Reaction	spurenweise Reaction
460	0,0688 starke Schwärzung	keine	sehr starke Schwärzg.	0,0520	0,0730	sehr starke Reaction	sehr starke Reaction